

Untersuchung der Energiebandstruktur von hexagonalem Zinksulfid durch Anwendung der APW-Methode

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Lietz

aus Memel

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Untersuchung der Energiebandstruktur von hexagonalem Zinksulfid durch Anwendung der APW-Methode

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Lietz

aus Memel

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 10. Mai 1966

Tag der mündlichen Prüfung am 25. Mai 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

Mitberichterstatter: Prof. Dr. S. Großmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	3
II. Geometrische und physikalische Angaben zum Zinkblendekristall	4
III. Die APW-Methode	
a) Entwicklung und Grundzüge der APW-Methode	9
b) Ansatz von Augmented Plane Waves	11
c) Verknüpfung mit der Gruppentheorie	14
d) Konstruktion symmetrisierter APWs	15
e) Die erste Variation	18
f) Orthogonalitätsbeziehungen	27
g) Die zweite Variation	34
IV. Rechnung, Ergebnisse und Diskussion	
a) Wahl und Diskussion einiger in die Rechnungen eingehender Funktionen und Konstanten	36
b) Zur Berechnung der Energieeigenwerte	40
c) Ergebnisse der Bandstrukturberechnung	45
d) Vergleich mit theoretischen Arbeiten	47
e) Vergleich mit experimentellen Daten	53
V. Rechenprogramm	59
Schlußbemerkungen	61
Fortran-II-Programm	62
VI. Tabellen	70
VII. Literaturverzeichnis	80



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554402_0085

I. Einleitung

Zur Berechnung von Elektronenzuständen in einem Kristallgitter muß man sich großer elektronischer Rechenmaschinen bedienen. Die Güte der Ergebnisse, die man an der Übereinstimmung mit gesicherten experimentellen Werten messen kann, hängt nicht nur vom rechnerischen Aufwand ab, sondern auch von der Wahl des mathematischen Ansatzes für die Lösung des Problems.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bandstruktur von hexagonalem Zinksulfid mit Hilfe der Augmented-Plane-Waves-Methode (APW-Methode) bei Verwendung der Gruppentheorie untersucht. Das Resultat wird mit Messungen von Cardona und Harbeke [CA/HA] und mit dieser Arbeit parallel laufenden theoretischen Untersuchungen von Rößler [RÖ] verglichen, der dieselbe Methode in Berechnungen über kubisches ZnS angewandt hat.

Die APW-Methode geht auf Slater [SL 37] zurück und wurde später von ihm und Saffren weiterentwickelt [SL 53; SA/SL]. Sie wurde verschiedentlich bei Bändermodellberechnungen von hochsymmetrischem Elementgittern benutzt, so zum Beispiel von Howarth [HO] und Burdick [BU] an kubisch-flächenzentriertem Kupfer und von Wood [WO] an kubisch-raumzentriertem Eisen. Eine Arbeit über die Bandstruktur eines binären Stoffes, PbTe mit 24 Symmetrioperationen, erschien während der Erstellung dieser Arbeit von Conklin, Johnson und Pratt [CO/JO/PR]. Die Autoren bezogen, anders als bis dahin geschehen und in Anbetracht der hohen Ordnungszahlen der beiden Elemente, auch relativistische Terme in die Rechnungen ein und erhielten dadurch merkliche Korrekturen gegenüber dem nichtrelativistisch durchgerechneten Fall.

Es ist von Interesse zu erfahren, wie gute Ergebnisse die APW-Rechnung an einem binären Kristall von verhältnismäßig geringer Symmetrie - mit 12 Symmetrieelementen - erbringt.

Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel konnte die Bandstruktur für sechs Punkte der ersten Brillouinzone berechnet werden. Die Ergebnisse wurden ergänzt, soweit es mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln möglich war.

II. Geometrische und physikalische Angaben zum Zinkblendekristall

Die Zinkblende kann in zwei Kristallstrukturen vorliegen, der kubischen mit der Raumgruppe T_d^2 (Zinkblendegitter) und der hexagonalen mit der nichtsymmorphen Raumgruppe C_{6v}^4 (Wurtzitgitter). In der Natur sind beide Modifikationen gewöhnlich vermischt, sie können jedoch auch rein dargestellt werden.

Beiden Kristalltypen gemeinsam ist, daß jedes Atom des einen Elements von vier Atomen des anderen Elements tetraederartig umgeben ist. Auf diese Weise entsteht das Bild von Schichten wabenartig aneinandergefügter, sesselförmiger Sechseringe. Während beim Wurtzit diese Ringe so übereinander liegen, daß sie gerade sechseckige Röhren bilden, sind beim Zinkblendegitter die Schichten so gegeneinander verschoben, daß unterhalb der Mitte jedes Ringes ein Atom des nächsttieferen Ringes sitzt. Darauf beruht der Unterschied in den Symmetrien der beiden Strukturen. Beim kubischen Kristall gibt es keine ausgezeichnete Achse; die Raumgruppe hat 24 charakteristische Symmetrieelemente: außer der Einheitsoperation sind es

3 zweizählige Drehungen, 8 dreizählige Drehungen,
6 Spiegelungen und 6 mit der Inversion verbundene
Vierteldrehungen. (Siehe [RÖ])

Wurtzit weist eine ausgezeichnete Richtung parallel zu den sechseckigen Röhren auf. Die Einheitszelle enthält doppelt so viele Atome wie die Einheitszelle der kubischen Zinkblende: zwei Zink- und zwei Schwefel-Atome. Der Aufbau des Gitters ist durch die drei primitiven Translationsvektoren

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}; -\frac{\sqrt{3}}{2}a; 0\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}a; 0\right), \quad \vec{a}_3 = (0; 0; c)$$

und die Basis

$$\vec{b}_{z1} = \left(0; -\frac{\sqrt{3}}{3}a; \frac{5}{16}c\right); \vec{b}_{z2} = \left(\frac{a}{2}; -\frac{\sqrt{3}}{6}a; \frac{3}{16}c\right); \vec{b}_{s1} = \left(0; -\frac{\sqrt{3}}{3}a; -\frac{5}{16}c\right); \vec{b}_{s2} = \left(\frac{a}{2}; -\frac{\sqrt{3}}{6}a; \frac{3}{16}c\right)$$

charakterisiert. Der Koordinatenursprung ist dabei in die Mitte der Einheitszelle gelegt worden. Dann sitzen je sechs Zink- und sechs Schwefel-Atome in den Seitenwänden der Einheitszelle; jedes Atom ragt aber nur zu einem Drittel in die Zelle (Abb. 1).

Die 12 charakteristischen Symmetrieoperationen werden in der Tabelle 1 angegeben. Sechs Operationen sind mit der nichtprimitiven Translation um $\vec{\tau} = (0, 0, c/2)$ verknüpft.

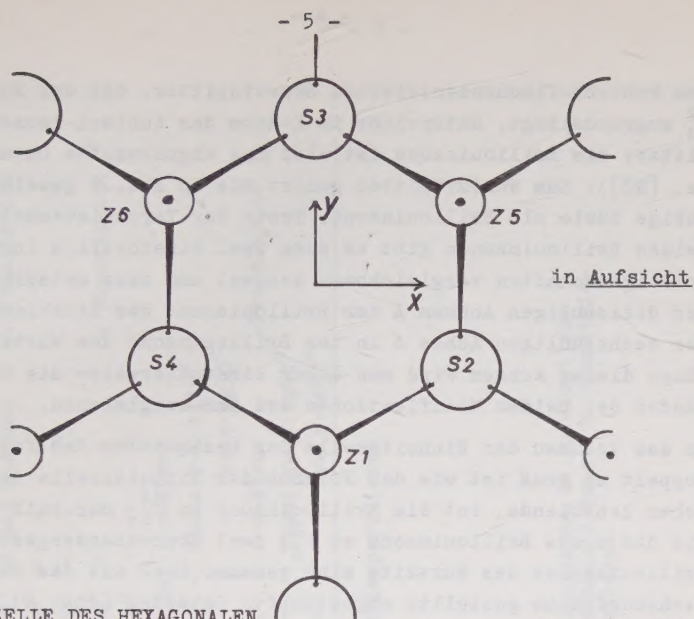
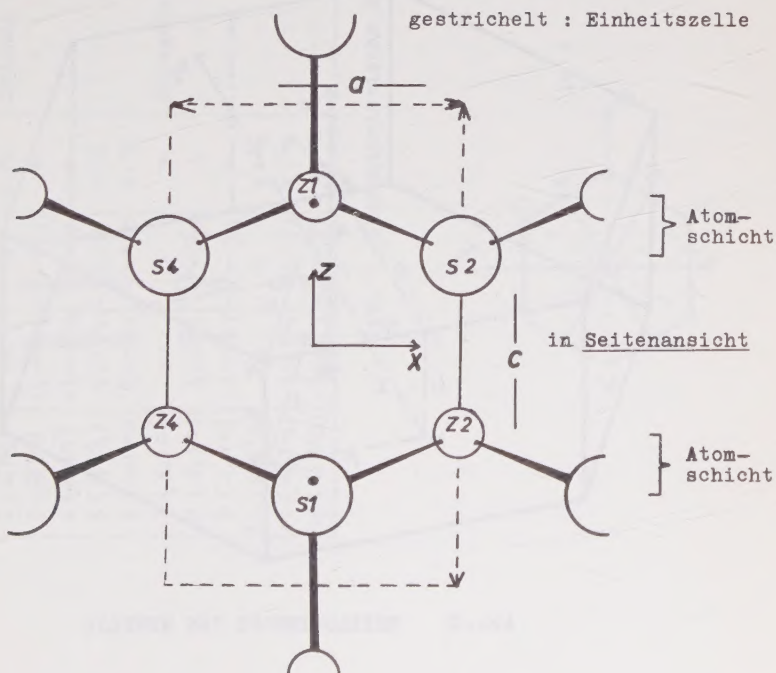


Abb. 1

EINHEITSZELLE DES HEXAGONALEN
ZINKBLENDEKRISTALLS

S : Schwefel
Z : Zink



Dem kubisch-flächenzentrierten Bravaisgitter, das der Raumgruppe T_d^2 zugrundeliegt, entspricht im K-Raum das kubisch-raumzentrierte Gitter; die Brillouinzone ist also das abgestumpfte Oktaeder (s. [RÖ]). Zum Wurtzitgitter gehört die in Abb. 2 gezeigte sechseckige Säule als Brillouinzone. Trotz der Verschiedenheit der beiden Brillouinzonen gibt es doch zwei hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften vergleichbare Achsen, und zwar entspricht eine der dreizähligen Achsen Δ der Brillouinzone des Zinkblendegitters der sechszähligen Achse Δ in der Brillouinzone des Wurtzits. Längs dieser Achsen wird man daher sinnvollerweise die Energiebänder der beiden Modifikationen des ZnS vergleichen.

Da das Volumen der Einheitszelle des hexagonalen ZnS fast genau doppelt so groß ist wie das Volumen der Einheitszelle der kubischen Zinkblende, ist die Brillouinzone zu C_{6v}^4 nur halb so groß wie die erste Brillouinzone zu T_d^2 ; zwei übereinandergestellte Brillouinzonen des Wurtzits sind genauso hoch wie das auf eine Sechseckfläche gestellte abgestumpfte Oktaeder (Abb. 4).

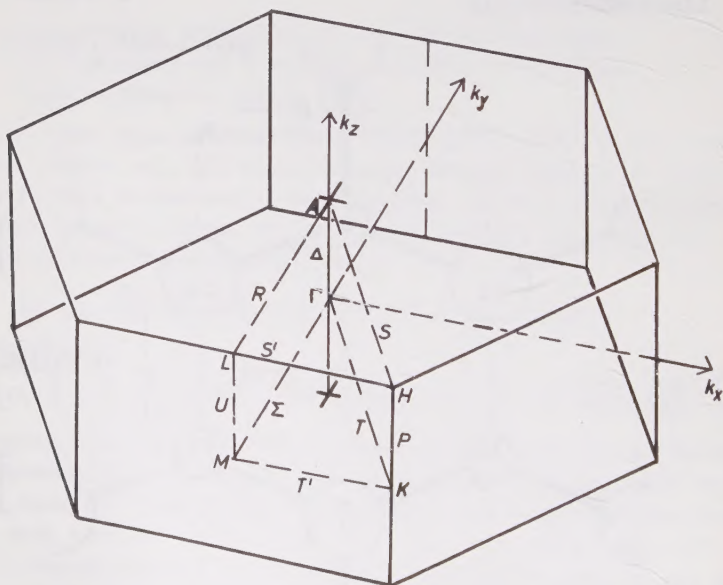


Abb. 2 BRILLOUINZONE VON WURTZIT

Operation	x'	y'	z'	Bedeutung der Operation
1 $\{e 0\}$	x	y	z	Einheitsoperation
2 $\{d_2 1/2\}$	$-x$	$-y$	$z + 1/2$	Drehung um 180° um die z-Achse + Translation
3 $\{d_4^2 0\}$	$-1/2x + 1/2y$	$-1/2x - 1/2y$	z	" " 240° " " " "
4 $\{d_4 0\}$	$-1/2x - 1/2y$	$1/2x - 1/2y$	z	" " 120° " " " "
5 $\{d_2^3 1/2\}$	$1/2x + 1/2y$	$-1/2x + 1/2y$	$z + 1/2$	" " 300° " " " "
6 $\{d_4^3 1/2\}$	$1/2x - 1/2y$	$1/2x + 1/2y$	$z + 1/2$	" " 60° " " " "
7 $\{d_4 0\}$	$-x$	y	z	Spiegelung an der y-z-Ebene
8 $\{d_2 0\}$	$1/2x + 1/2y$	$1/2x - 1/2y$	z	" " Ebene $y = x \cdot \text{tg} 30^\circ$
9 $\{d_4 0\}$	$1/2x - 1/2y$	$-1/2x - 1/2y$	z	" " Ebene $y = -x \cdot \text{tg} 30^\circ$
10 $\{d_4^3 1/2\}$	x	$-y$	$z + 1/2$	" " x-z-Ebene + Translation
11 $\{d_2^3 1/2\}$	$-1/2x + 1/2y$	$-1/2x + 1/2y$	$z + 1/2$	" " Ebene $y = -x \cdot \text{tg} 60^\circ$ "
12 $\{d_2 1/2\}$	$-1/2x + 1/2y$	$1/2x + 1/2y$	$z + 1/2$	" " Ebene $y = x \cdot \text{tg} 60^\circ$ "

Tab. 1 Charakteristische Symmetrioperationen

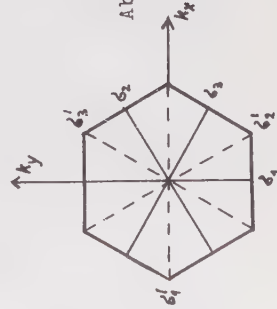


Abb. 3 Brillouinzone in Aufsicht zur Veranschaulichung von Symmetrioperationen.

Über die Gitterkonstanten a und c findet man etwas voneinander abweichende Angaben. In den Rechnungen wurde

$$a = 3,811 \text{ \AA},$$

$$c = 6,234 \text{ \AA}$$

benutzt [LA-BÖ]. Das Verhältnis c/a ist 1,636; das heißt, der Kristall ist in z -Richtung geringfügig auseinandergezogen. Die jedes Atom umgebenden vier Nachbarn bilden also in Wirklichkeit nicht genau Tetraeder, was einem Verhältnis $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ entspräche, sondern ein wenig längliche dreiseitige Pyramiden. Die Atome innerhalb einer Atomlage sind demnach dichter benachbart als die Schichten untereinander. (1)

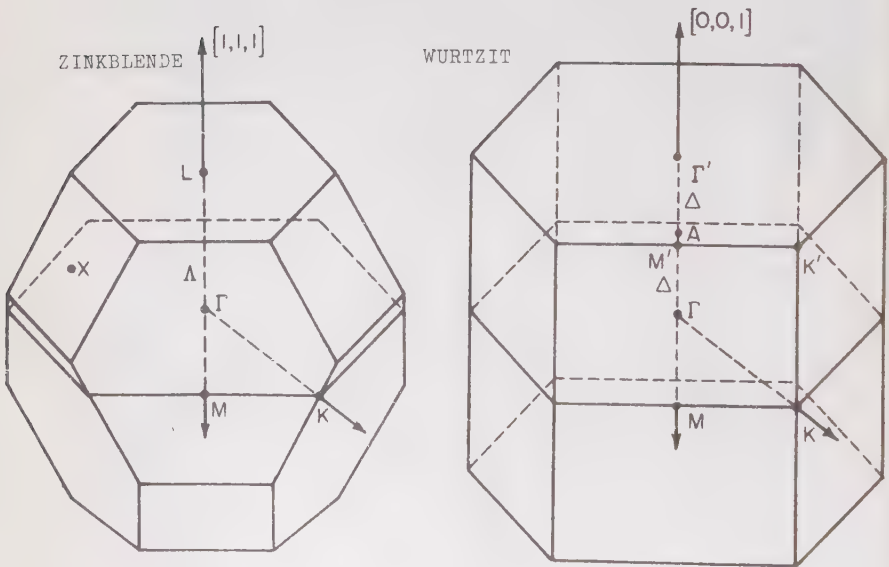


Abb.4 Brillouinzone der kubischen und doppelte Brillouinzone der hexagonalen Zinkblende

II. Die APW-Methode

Da man für die Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronenzustände in einem Kristall keine exakten Lösungen erwarten kann, muß man möglichst gute, dem Problem angepaßte Näherungsansätze suchen. Dazu werden üblicherweise einige Einschränkungen vorgenommen:

- α) man setzt Ein-Teilchen-Wellenfunktionen an,
- β) man benutzt ein Potential, das den Einfluß der übrigen Elektronen nach Möglichkeit berücksichtigt, das aber in seiner Gestalt vereinfacht ist,
- γ) man läßt den Elektronenspin zunächst außer acht.

Die α) und β) sind je nach Wahl der Lösungsmethode spezielle Ausführungen zu machen.

γ) Entwicklung und Grundzüge der APW-Methode

Später ging bei der Entwicklung seines Verfahrens von der Erfahrung aus, daß sich die höher angeregten Elektronenzustände in einem Kristall recht gut durch Linearkombinationen ebener Wellen beschreiben lassen, während die stärker an die Atomkerne gebundenen Zustände besser durch Linearkombinationen von Atomfunktionen (LCAO-Methode) wiedergegeben werden. Keine der beiden Methoden ist jedoch im gesamten Energiebereich gültig, insbesondere nicht befriedigend für die oberen Valenz- und die unteren Leitungsbandzustände, für die man sich gerade interessiert. Er machte daher den Vorschlag, beide Ansätze dadurch zu kombinieren, daß man in einer kugelförmigen Umgebung der Atomkerne ein kugelsymmetrisches Potential $V(\vec{r})$ ansetzt und außerhalb der Kugeln ein konstantes Potential V_0 annimmt, so daß hier ebene Wellen die Schrödingergleichung lösen, an die innerhalb der Kugeln die Lösungen der Gleichung mit kugelsymmetrischem Potential anzuschließen sind ("Augmented Plane Waves"). Die Kugeln sollen einander nicht überlappen.

Für den Radialanteil $u_1(\vec{r}, E)$ innerhalb der Kugeln gilt die Differentialgleichung

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} r u_l(\vec{r}, E) = E \cdot r u_l(\vec{r}, E) \quad (2).$$

Bei dieser Schreibweise sind die Längen in Bohrschen Einheiten ($0,529 \text{ \AA}$) und die Energie in Rydberg ($13,52 \text{ eV}$) anzugeben. $\vec{r}$ ist immer vom Mittelpunkt der betreffenden Kugel aus gemeint. Da von den Lösungen nur Regularität im Kugelmittelpunkt verlangt wird, während über das Verhalten im Unendlichen nichts ausgesagt zu werden braucht, ist die Differentialgleichung für jeden Parameter E lösbar [KA]. Es ist sinnvoll und eindeutig möglich, an jede ebene Welle im Raum außerhalb der Kugeln ("Außenraum") eine Lösung für den Raum innerhalb der Kugeln ("Innenraum") stetig anzuschließen. Die so aus einem Außen- und einem Innenanteil zusammengesetzte, zu einem bestimmten Wellenvektor $\vec{k}$ gehörige Funktion heißt APW. Soll die Wellenfunktion für einen Punkt $\vec{k}$ der ersten Brillouinzone konstruiert werden, so hat man APWs zu diesem $\vec{k}$ und allen um Gittertranslationen $\vec{K}_G$ davon unterschiedenen $\vec{k}'$ zu superponieren (s. (15)).

In der ersten Veröffentlichung über die APW-Methode [SL 37] schlug Slater vor, die Koeffizienten v_1 der APWs aus dem Ritzschen Variationsprinzip zu gewinnen:

$$\delta \sum_1 (v_1(\text{APW})_1 | H - E | v_1(\text{APW})_1) = 0.$$

Das verlangt die Lösung der Säkulardeterminantengleichung $\|(\text{APW}_i(E) | H - E | \text{APW}_j(E))\| = 0$, durch die die Parameter E und zugleich die angenäherten Eigenwerte E der Wellenfunktionen bestimmt werden.

1953 erschien von Slater eine abgewandelte Formulierung der APW-Methode [SL 53]. Hierin wird der Parameter E in den Radiallösungen der Gleichung (2) nicht unbestimmt gelassen, sondern für jedes l so ausgewählt, daß Innenanteil und Außenanteil jeder APW sogar stetig differenzierbar - nicht nur stetig wie in der ersten Fassung - ineinander übergehen. Dann werden die zu den verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen l gehörigen Anteile der Lösung innerhalb der Kugeln mit solchen Koeffizienten überlagert, daß der Energieerwartungswert jeder einzelnen APW stationär wird. Durch ein **zweites** Variationsverfahren werden dann wieder die Koeffizienten der Summe von APWs bestimmt. Dieses Verfahren ist aber recht unhandlich.

Noch im gleichen Jahr erschien eine weitere Veröffentlichung über die APW-Methode [SA/SL]. Der darin von Saffren und Slater einge-

schlagene Weg wird in dieser Arbeit - mit einigen Abweichungen - eingehalten.

Nach der soeben gegebenen kurzen Übersicht soll nun die APW-Methode in der hier benutzten Form, wenn nötig, am Beispiel der hexagonalen Zinkblende, genau erläutert werden.

b) Ansatz von Augmented Plane Waves

Die Schrödingergleichung für die Elektronen im Kristall zerfällt in mehrere Teile. Sie lautet für den Raum außerhalb der um die Atomkerne geschlagenen Kugeln

$$\{-\nabla^2 + V_0\} \psi_{\text{außen}} = E_0 \psi_{\text{außen}} \quad (3).$$

Das konstante V_0 bleibe noch offen. Betrachtet man einen bestimmten Punkt $\vec{k}$ der ersten Brillouinzone des Wurtzitgitters, so lauten die Lösungen

$$\psi_{\text{außen}}(\vec{k} + \vec{k}_G, \vec{r}) = a_0(\vec{k} + \vec{k}_G) e^{i(\vec{k} + \vec{k}_G) \cdot \vec{r}},$$

wobei $\vec{k}_G$ Gittertranslationsvektoren im K-Raum bedeuten.

$$E_0 = (\vec{k} + \vec{k}_G)^2 + V_0$$

Für den Innenraum jeder einzelnen Kugel mit dem Mittelpunktvektor $\vec{R}_j$ gilt die Gleichung

$$\{-\nabla^2 + V_j(\vec{r})\} \psi_j(\vec{r}) = E \psi_j(\vec{r}) \quad (4).$$

Dabei ist für die Umgebungen der Zinkatome das kugelsymmetrische Atompotential des Zinks, für die Schwefelumgebungen das Potential des Schwefelatoms einzusetzen, was durch den Index j an $V(\vec{r})$ angedeutet ist. Die Wahl der Radien q_j unterliegt einer gewissen Willkür; auf ihre Festlegung wird später noch eingegangen werden. Jedenfalls werden sie im allgemeinen für jedes Element verschieden groß sein, so auch hier.

Nach Abseparation des Winkelanteils, der durch die Kugelfunktionen gelöst wird, bleibt der in Gleichung (2) schon angegebene Radialanteil zu lösen

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + V_j(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \cdot r u_{jl}(\vec{r}, E) = E \cdot r u_{jl}(\vec{r}, E) \quad (5).$$

Diese Differentialgleichung ist, wie gesagt, für jedes E, l und r lösbar, und $u_{jl}(\vec{r}, E)$ ist reell und natürlich wieder radialsymme-

trisch um $\vec{R}_j$. Die spezielle Form von $V_j(\vec{r})$ und $u_{j1}(\vec{r}, E)$ soll zunächst noch gar nicht interessieren. Es genügt vorerst zu wissen, daß es eine in $\vec{R}_j$ reguläre, allgemeine Lösung

$$\psi_j(\vec{r}, E) = \sum_{lm} a_{jlm} u_{jl}(\vec{r}, E) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (6)$$

für jede Kugel gibt. Die a_{jlm} sind noch unbestimmt. Die Argumente der Kugelfunktionen sind die Polarwinkel von $\vec{r} - \vec{R}_j$.

Nun soll die vernünftige Bedingung erfüllt werden, daß für jedes $\vec{K}$ aus dem reziproken Gitter $\psi_{\text{außen}}(\vec{K}, \vec{r})$ stetig in $\psi_j(\vec{r}, E)$ übergeht:

$$a_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \Big|_{|\vec{r}-\vec{R}_j|=q_j} = \sum_{lm} a_{jlm} u_{jl}(\vec{r}, E) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j) \Big|_{|\vec{r}-\vec{R}_j|=q_j}$$

Die linke Seite kann folgendermaßen umgeformt werden:

$$\begin{aligned} a_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} &= a_0 e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \cdot e^{i\vec{K}(\vec{r}-\vec{R}_j)} \\ &= 4\pi e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \cdot a_0 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(K \cdot |\vec{r}-\vec{R}_j|) \cdot Y_{lm}(\vec{r}-\vec{R}_j) Y_{lm}^*(\vec{K}) \end{aligned} \quad (7)$$

Koeffizientenvergleich ergibt für $|\vec{r}-\vec{R}_j| = q_j$:

$$a_{jlm} u_{jl}(q_j, E) = 4\pi e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \cdot i^l \cdot Y_{lm}^*(\vec{K}) j_l(K q_j) \cdot a_0, \quad (8a)$$

$$a_{jlm} = 4\pi e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \cdot i^l Y_{lm}^*(\vec{K}) \frac{j_l(K q_j)}{u_{jl}(q_j, E)} a_0 \quad (8b)$$

(j_l sind sphärische Besselfunktionen; $u_{j1}(q_j, E) = u_{j1}(\vec{r}, E) \Big|_{|\vec{r}-\vec{R}_j|=q_j}$)

Es wird bis auf weiteres verlangt, daß alle $u_{j1}(q_j, E) \neq 0$ sind. a_0 kann auch noch bestimmt werden, indem man die Wellenfunktion in der Einheitszelle auf 1 normiert:

Der Anteil des Normierungsintegrals im Außenraum ist

$$\int_{\text{außen}} a_0^* a_0 e^{-i\vec{K}\vec{r}} e^{i\vec{K}\vec{r}} d\tau = |a_0|^2 \Omega$$

(Ω = Außenraumvolumen der Einheitszelle)

Von jeder Kugel j kommt ein Normierungsintegral

$$\int \sum_{lm'l'm'} a_{jlm}^* u_{jl}(\vec{r}, E) Y_{lm}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) a_{jl'm'} u_{jl'}(\vec{r}, E) Y_{l'm'}(\vec{r} - \vec{R}_j) d\tau$$

mit

$$\int_{\text{Einheits-}} Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Kugel

Dann bleibt

$$\int_0^{g_j} \sum_{lm} |a_{jlm}|^2 u_{jl}^2(\vec{r}, E) r^2 dr.$$

Wird

$$\int_{\text{Kugel } j} u_{jl}^2(\vec{r}, E) r^2 dr \quad (9)$$

bequemlichkeitshalber auf 1 normiert,

so liefert jede Kugel einen Anteil $\sum_{lm} |a_{jlm}|^2$ und das Normierungsintegral lautet

$$1 = |a_0|^2 \Omega + \sum_{jlm} |a_{jlm}|^2 \quad (10),$$

Einsetzen von a_{jlm} aus Formel (8b) ergibt mit

$$\sum_m |\gamma_{lm}(\vec{K})|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (11)$$

$$|a_0|^2 \cdot \left\{ \Omega + 4\pi \sum_j \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{j_l^2(K g_j)}{u_{jl}^2(g_j, E)} \right\} = 1$$

In der Praxis muß die l-Summe abgebrochen werden.

Für

$$4\pi \sum_j (2l+1) \frac{j_l^2(K g_j)}{u_{jl}^2(g_j, E)} \quad (12)$$

soll die Abkürzung $G(E)$ eingeführt werden.

$$\text{Damit ist} \quad |a_0(E)|^2 = \frac{1}{\Omega + G(E)} \quad (13).$$

Die APW sieht jetzt wie folgt aus:

im Außenraum:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega + G(E)}} e^{i\vec{K}\vec{r}},$$

innerhalb einer Kugel j:

$$\sum_{lm} 4\pi e^{i\vec{K}\vec{R}_j} i^l \gamma_{lm}^*(\vec{K}) \frac{j_l(K g_j)}{u_{jl}(g_j, E)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega + G(E)}} u_{jl}(\vec{r}, E) \cdot \gamma_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j). \quad (14)$$

Sie ist eindeutig bestimmt durch $\vec{K}$, den noch freien Parameter E, durch Lage und Größe der Kugeln j, das Volumen des Außenraums und durch die Bedingung der Stetigkeit an den Kugeloberflächen. Man kann im allgemeinen nicht erreichen, daß auch die Ableitung dort stetig ist. Die APW erfüllt erwartungsgemäß die **B l o c h -**
f e d i n g u n g. Am Außenanteil der Funktion sieht man es sofort. Am Innenanteil geht bei einer Gittertranslation um $-\vec{t}_n$ der

Radialteil $u_{j,1}(\vec{r}, E)$ in der Kugel j in den gleichen Wert $u_{j',1}(\vec{r}, E)$ in einer um $\vec{t}_n$ entfernten Kugel j' derselben Sorte über. Unverändert bleiben auch die Kugelfunktionen, nur $e^{i\vec{K}\vec{r}_j}$ ist durch $e^{i\vec{K}(\vec{r}_j + \vec{t}_n)}$ zu ersetzen, was gerade den Blochfaktor $e^{i\vec{K}\vec{t}_n}$ ausmacht. Alle APWs mit um Gittertranslationen im K -Raum verschiedenen $\vec{K}$ erfüllen dieselbe Blochbedingung. Eine Wellenfunktion kann also nur aus einer Kombination solcher zusammengehöriger APWs zusammengesetzt werden. (15)

Zu jedem festen $\vec{K}$ gibt es eine unendliche Menge kontinuierlich vom Parameter E abhängiger APWs. Aus dieser Menge wird nun eine Auswahl so getroffen, daß jede APW schon eine gute Trial Function im Ansatz zur Lösung des Eigenwertproblems ist. Saffren und Slater [SA/SL] rechnen dazu den Energieerwartungswert einer APW in Abhängigkeit von E aus und wählen die E_1 aus, wo der Erwartungswert stationär ist. Die so gewonnenen APW(E_1) werden zur weiteren Rechnung benutzt.

Es ist aber vorteilhaft, sich schon vorher die Gruppentheorie zunutze zu machen.

c) Verknüpfung mit der Gruppentheorie

Die Gruppe eines Vektors $\vec{K}$ im reziproken Gitter besteht aus denjenigen Symmetrieeoperationen aus der Raumgruppe des Ortsgitters, deren Punktgruppenanteile $\vec{K}$ in sich oder in einen äquivalenten Punkt überführen. Sie besteht entweder nur aus der Einheitsoperation, aus mehreren Operationen oder aus allen 12 Symmetrieeoperationen des Wurtzitkristalls.

Jede Gruppe hat eine oder mehrere irreduzible Darstellungen. Bei Wurtzit gibt es nur ein- und zweidimensionale Darstellungen (s. Tabellen 4a...e).

Der Hamiltonoperator (s. 3; 4) hat die vollständige Symmetrie der Raumgruppe C_{6v}^4 , ist also mit allen ihren Symmetrieeoperationen P_i vertauschbar. Alle P_i aus der Gruppe von $\vec{K}$ erzeugen dann aus einer Eigenfunktion $\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}, E)$ andere Eigenfunktionen $\Phi_{\vec{K}}^1(\vec{r}, E)$, also zum gleichen $\vec{K}$ und E , wobei $\Phi_{\vec{K}}^1$ entweder bis auf einen Phasenfaktor gleich $\Psi_{\vec{K}}$ oder - allgemeiner - eine Linearkombination von $\Psi_{\vec{K}}$ und dazu entarteter Funktionen ist. Alle Eigenfunktionen zu festem $\vec{K}$ können sich nur nach einer der irreduziblen Darstellungen der

Gruppe des Wellenvektors $\vec{K}$ transformieren [HE]. Somit gibt es auf Grund räumlicher Symmetrie bei Wurtzitkristallen nur einfache und doppelte Entartungen in Abhängigkeit vom Punkt $\vec{K}$ der ersten Brillouinzone.

Durch Zeitumkehrsymmetrie können noch zusätzliche Entartungen auftreten (Tab. 8).

Bei geschickter Wahl des Ansatzes ist es hiernach möglich, zu jeder Darstellung getrennt die zugehörigen Energieeigenwerte auszurechnen. Darum ist es praktisch, aus der Vielzahl der Ansatzfunktionen, mit denen man Eigenfunktionen konstruieren könnte, von vornherein nur die Funktionen oder die Kombinationen von Funktionen auszuwählen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe von $\vec{K}$ transformieren.

d) Konstruktion symmetrisierter APWs

Um solche symmetrisierten APWs zu finden, genügt es, symmetrisierte Kombinationen der ebenen Wellen im Außenraum zu finden, da sich die Innenanteile ja in eindeutiger Weise stetig anschließen.

Grundsätzlich kann man so vorgehen: Man suche zu dem gerade betrachteten $\vec{K}$ aus dem reziproken Gitter alle $\vec{K}_1$ der Punktgruppe von $\vec{K}$ und bilde eine Linearkombination ebener Wellen mit diesen

$$\vec{K}_1: \quad \psi = \sum_{i=1}^G c_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}},$$

wobei die c_i zu bestimmen sind. G ist die Ordnung der Gruppe von $\vec{K}$.

Angenommen, $\vec{K}$ liege auf der Achse Δ und man wollte eine Funktion vom Typ Δ_1 konstruieren. Dann muß ψ unter den Symmetrioperationen von Δ in sich oder sein $e^{-iKz \cdot c/2}$ -faches übergehen, wie man der Charaktertafel entnimmt ([WI]). Durch Anwendung der verschiedenen Symmetrioperationen auf ψ kann man genügend viele Bestimmungsgleichungen für die c_i aufstellen. Wegen der Homogenität des Gleichungssystems bleibt ein gemeinsamer Faktor frei, den man zum Beispiel = 1 setzt. Bei zweidimensionalen Darstellungen verfährt man entsprechend, nur sind hier doppelt so viele Koeffizienten zu bestimmen, und es bleiben zwei voneinander unabhängige Faktoren frei.

Da die Koeffizientenbestimmung auf die eben beschriebene Art bei den zweidimensionalen Darstellungen recht langwierige Rechnungen

erfordert, wurde sie in dieser Arbeit nach einem einfacheren Schema durchgeführt, das im folgenden erklärt und bewiesen wird.

$\vec{K}$ sei irgendein herausgegriffener Vektor aus dem K-Raum, zu dem symmetrisierte APWs gesucht werden. Er setzt sich zusammen aus einem Vektor $\vec{K}$ in der ersten Brillouinzone und einem Gittertranslationsvektor $\vec{K}_G$. Die Vektoren der Punktgruppe von $\vec{K}$ werden durch Anwendung der G Operationen $P_1(K)$ aus der Gruppe von $\vec{K}$ auf $\vec{K}$ erzeugt, wobei $P_1(K)$ die Punktgruppenanteile der charakteristischen Raumgruppenoperationen $P_1(r)$ sind. Der Ansatz für eine symmetrisierte APW ist dann

$$\sum_{i=1}^G c_i^n e^{i P_1(K) \vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (16);$$

n bezeichnet die Zeile der Basisfunktion.

Es werde eine Operation $P_j^{-1}(r)$ zunächst ohne eine nichtprimitive Translation auf die Funktion angewandt. Man erhält einerseits

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^G c_i^n e^{i P_1(K) \vec{K} \cdot P_j(r) \vec{r}} \\ &= \sum_{i=1}^G c_i^n e^{i P_j^{-1}(K) P_1(K) \vec{K} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (17),$$

andererseits durch Anwendung der Transformationsmatrix $D(P_j^{-1})$ auf die Funktion

$$\sum_{l_q} D^*(P_j^{-1})_{qn} c_l^q e^{i P_1(K) \vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (18).$$

(s. [WI])

Da (17) und (18) identisch in $\vec{r}$ übereinstimmen müssen, hat man die Koeffizienten der ebenen Wellen mit gleichen $P_1(K) \cdot \vec{K}$ zu vergleichen. Da man praktischerweise alle c_l^q auf die Symmetriekoeffizienten c_1^q der ebenen Welle $e^{i P_1(K) \vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{i \vec{K} \cdot \vec{r}}$ zurückführt, hat man aus dem Ausdruck (17) den Summanden zu suchen, wo gilt:

$$P_j^{-1}(K) \cdot P_1(K) = P_1(K) = \{10\}, \text{ also } P_1(K) = P_j(K) \text{ und } l = j.$$

Damit ist der Koeffizient c_j^n aus (17) gleich dem Koeffizienten der ebenen Welle mit dem Wellenvektor $P_1(K) \cdot \vec{K}$ aus (18).

$$c_j^n = \sum_q D^*(P_j^{-1})_{qn} c_1^q \quad (19)$$

Bei Anwendung einer Operation $P_j^{-1}(r)$ mit einer nichtprimitiven Translation $\vec{r} = (0, 0, c/2)$ auf die angesetzte Funktion ist die Herleitung etwas abzuändern.

$$P_j^{-1} \sum_{l=1}^G c_l^q e^{iP_l(k)\vec{R}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=1}^G c_l^q e^{iP_j^{-1}(k)P_l(k)\vec{R}\cdot\vec{r}} \cdot e^{iP_l(k)\vec{R}\cdot\vec{r}}$$

$$e^{iP_l(k)\vec{R}\cdot\vec{r}} = e^{i(k_z + K_{G_z}) \cdot \frac{c}{2}} = \eta e^{2\pi i \frac{t}{c} \cdot \frac{c}{2}} = \eta(-1)^t$$

$2\pi \cdot t/c$ ist die z-Komponente des Gittertranslationsvektors $\vec{K}_G$, t ist ganzzahlig.

Die durch P_j^{-1} transformierte Funktion ist mithin

$$\sum_{l=1}^G c_l^q e^{iP_j^{-1}(k)P_l(k)\vec{R}\cdot\vec{r}} \cdot \eta(-1)^t \quad (20)$$

Vergleich von (20) mit (18) ergibt nun

$$\eta(-1)^t c_j^q = \sum_q D^*(P_j^{-1})_{qn} c_n^q$$

Wie man den Charaktertafeln (Tabellen 4a...e) entnimmt, enthalten alle Transformationsmatrizen D zu Operationen P_j mit nichtprimitiven Translationen den Faktor η . Dann enthält auch $D^*(P_j^{-1})$ gerade diesen Faktor. Kürzt man diesen auf beiden Seiten der Gleichung heraus, so bleibt von der Matrix noch der die reine Punktgruppenoperation beschreibende Teil $\tilde{D}^*(P_j^{-1})$. Beachtet man noch, daß $\tilde{D}^*(P_j^{-1})_{qn} = \tilde{D}(P_j)_{nq}$, so kann man schreiben

$$c_j^q = (-1)^t \sum_q \tilde{D}(P_j)_{nq} c_n^q, \quad (P_j = \{\mathcal{L}_j | \vec{r}\};$$

$2\pi \frac{t}{c}$: z-Komponente des Gittertranslationsvektors $\vec{K}_n$),

und entsprechend (19)

(21)

$$c_j^q = \sum_q D(P_j)_{nq} c_n^q, \quad (P_j = \{\mathcal{L}_j | 0\}).$$

Dieses Schema ist sehr bequem zu handhaben. Voraussetzung ist natürlich die Kenntnis aller Transformationsmatrizen der verschiedenen Darstellungen. Die eindimensionalen Matrizen entnimmt man direkt den Charaktertafeln, die zweidimensionalen wurden für die Wurtzitstruktur in einer früheren Arbeit bestimmt [LI].

Nachdem gezeigt worden ist, wie die Symmetriekoeffizienten grundsätzlich erhalten werden können, müssen doch noch einige Betrachtungen über ihre Bestimmung in speziellen Fällen angeschlossen werden.

α) Wenn das betrachtete $\vec{K}$ unter den G Operationen seiner Gruppe in G verschiedene $\vec{K}_1$ übergeht, so hat jede ebene Welle mit einem der Wellenvektoren $\vec{K}_1$ ihren besonderen, nach dem obigen Verfahren zu gewinnenden Symmetriekoeffizienten. Ist die Darstellung ein-dimensional, so ist nur ein freibleibender Faktor c_1 beliebig wählbar, zum Beispiel $c_1 = 1$. Hat die Darstellung zwei Zeilen, so sind zwei Faktoren c_1^1 und c_1^2 zur Wahl offen, und man kann zum Beispiel einmal $c_1^1 = 0$ und $c_1^2 = 1$ und darauf $c_1^1 = 1$ und $c_1^2 = 0$ wählen, so daß man zum selben $\vec{K}$ und zur selben Darstellung zwei voneinander unabhängige zweidimensionale Basen findet. Das ist z. B. bei der Darstellung Γ_3 für einen Vektor $\vec{K}$ der Fall, dessen reduzierter Teil $\vec{K}$ natürlich zur Achse P der Brillouinzone zeigt und dessen Gittertranslationsanteil $\vec{K}_G = 2\pi(1/a; -1/\sqrt{3}a; 0)$ ist. ($\vec{K}_G \triangleq \vec{\tau} = (100)$, Tabelle 9b)

β) Es kommt vor, daß $\vec{K}$ unter den G Operationen in weniger als G verschiedene $\vec{K}_1$ übergeht, anders ausgedrückt: von den G erzeugten $\vec{K}_1$ fallen immer zwei oder mehrere zusammen. Zu jedem $e^{i\vec{K}_1\vec{r}}$ gibt es dann auch zwei oder mehrere Symmetriekoeffizienten. Bei einer eindimensionalen Darstellung müssen diese für jede der ebenen Wellen jeweils gleich (und $\neq 0$) sein, oder es gibt keine symmetrisierte APW zum betrachteten Vektor. Z. B. gibt es für die Darstellung Γ_1 und zum Vektor $\vec{K} = (0, 0, 2\pi/c \cdot 1)$ keine symmetrisierte APW, da alle 12 zu erzeugenden $\vec{K}_1 = \vec{K}$ sind, aber die Koeffizienten c_1^1 nicht alle 12 gleich sind. Wohl aber gibt es eine symmetrisierte APW vom Typ Γ_3 zu diesem $\vec{K}$. ($\vec{K} \triangleq \vec{\tau} = (001)$, Tab. 9a)

Bei den zweidimensionalen Darstellungen kann man im diskutierten Fall eventuell eine Beziehung zwischen c_1^1 und c_1^2 herstellen oder einen der beiden Faktoren zu 0 bestimmen, so daß eine zweidimensionale Basis gefunden wird (nicht zwei wie im Fall α)). Wenn c_1^1 und c_1^2 beide = 0 zu setzen sind, gibt es wieder keine symmetrisierte APW zum betrachteten $\vec{K}$.

e) Die erste Variation

Eine symmetrisierte APW sieht jetzt so aus: $\widetilde{APW} = \sum_n c_n APW_n$ mit c_n als Symmetriekoeffizienten einer Zeile vor den nichtsymmetrisierten APWs.

Im Außenraum

$$\sum_n c_n \frac{1}{\sqrt{\Omega + G(E)}} e^{i\vec{k}_n \vec{r}}$$

Innerhalb einer Kugel j

(22)

$$\sum_{lmn} c_n \cdot 4\pi e^{i\vec{k}_n \vec{R}_j} \cdot i! Y_{lm}^*(\vec{k}_n) \frac{j_l(k_n R_j)}{u_{jl}(R_j, E)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega + G(E)}} u_{jl}(\vec{r}, E) \cdot Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

(vgl. (14))

Die Absicht ist, jede symmetrisierte APW schon so zu wählen, daß der Energieerwartungswert

$$\epsilon = \frac{(\widetilde{APW} | H | \widetilde{APW})}{(\widetilde{APW} | \widetilde{APW})} = \frac{\langle H \rangle}{\langle S \rangle} \quad \text{stationär wird.} \quad (23)$$

Davon erwartet man, ähnlich wie beim Ritzschen Variationsverfahren, eine bestmögliche Anpassung des Ansatzes an die richtigen Lösungen. Anders als beim Ritzschen Verfahren wird hier schon die einzelne Trial Function variiert; es wird sozusagen eine Vor-Auswahl getroffen. Da nur noch der Parameter E frei verfügbar ist, wird dieser variiert.

$(\widetilde{APW} | H | \widetilde{APW})$ setzt sich aus Summanden der Art $(APW_n | H | APW_n) = \epsilon_{nn}$ zusammen. Vom Außenraum Ω kommen Anteile des Erwartungswertes

$$\epsilon_{nn}^{\Omega} = \int_{\Omega} a_0^* e^{-i\vec{k}_n \vec{r}} (-\nabla^2 + V_0) \cdot a_0 e^{i\vec{k}_n \vec{r}} d\tau = \int_{\Omega} |a_0|^2 e^{-i\vec{k}_n \vec{r}} (k^2 + V_0) e^{i\vec{k}_n \vec{r}} d\tau.$$

Da alle $\vec{k}_n$ gleiche Beträge haben, werde $|\vec{k}_n| = |\vec{k}_{n'}| = K$ geschrieben. Das Integral muß umgeformt werden in: Integral über die Einheitszelle minus Integral über die vier Kugeln.

$$\begin{aligned} \int_{\text{Einheitszelle}} &= |a_0|^2 (K^2 + V_0) \Omega_{\text{Einheitszelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_{n'}} \\ - \int_{\text{Kugeln}} &= - \sum_j \int |a_0|^2 (K^2 + V_0) e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \vec{r}} d\tau_j \\ &= - \sum_j \int d\tau_j |a_0|^2 (K^2 + V_0) e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n)(\vec{r} - \vec{R}_j)} \end{aligned}$$

bei Entwicklung von $e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n)(\vec{r} - \vec{R}_j)}$ nach Bessel- und Kugelfunktionen (7):

$$= - \sum_j \int d\tau_j \sum_{lm} |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \vec{R}_j} (K^2 + V_0) \cdot 4\pi i^l j_l(|\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n| \cdot |\vec{r} - \vec{R}_j|) \cdot Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j) Y_{lm}^*(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n);$$

nach der Integration über den Winkelanteil:

$$= - \sum_j \int_0^{g_j} d|\vec{r}-\vec{R}_j| \cdot |\vec{r}-\vec{R}_j|^2 |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n)\vec{R}_j} \cdot (k^2 + v_0) \cdot 4\pi j_0(|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n| \cdot |\vec{r}-\vec{R}_j|).$$

$j_0(z) = \frac{\sin z}{z}$. Integration über $|\vec{r}-\vec{R}_j|$ ergibt:

$$- \sum_j |a_0|^2 \cdot 4\pi \frac{e^{i(\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n)\vec{R}_j}}{|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n|} (k^2 + v_0) \cdot \left(- \frac{g_j \cos(|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n| \cdot g_j)}{|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n|} + \frac{\sin(|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n| \cdot g_j)}{|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n|} \right)$$

Da $j_1(z) = - \frac{\cos z}{z} + \frac{\sin z}{z^2}$, folgt

$$- \sum_j 4\pi |a_0|^2 g_j^2 (k^2 + v_0) e^{i(\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n)\vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n| \cdot g_j)}{|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n|}.$$

Damit ist

$$\underline{\underline{\epsilon_{nn'}}}$$

$$= |a_0|^2 (k^2 + v_0) \cdot \left[\Omega_{\text{Einheitszelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_{n'}, \vec{k}_n} - \sum_j 4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n)\vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n| \cdot g_j)}{|\vec{k}_{n'}-\vec{k}_n|} \right].$$

ϵ_{nn}^Q berechnet sich viel einfacher als: $|a_0|^2 \cdot (k^2 + v_0) \cdot Q_{\text{außen}}$.

Da das Integral von der Lage der Einheitszelle nicht abhängt, kann man über vier dazugehörige ganze Kugeln integrieren anstatt über 12 Bruchteile der in die Einheitszelle ragenden Kugeln. Jede Kugel j liefert Beiträge

$$\epsilon_{nn'}^j$$

$$= \int_{\text{Kugel}} d\tau \sum_{l m l' m'} a_{j l m}^*(\vec{k}_n) u_{j l}(\vec{r}_j E) Y_{l m}^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \cdot (-\nabla^2 + V_j(\vec{r})) a_{j l' m'}(\vec{k}_n) u_{j l'}(\vec{r}_j E) Y_{l' m'}(\vec{r}-\vec{R}_j)$$

Die hinter dem Operator stehende Funktion ist Lösung zum Eigenwert E , daher

$$\epsilon_{nn'}^j$$

$$= \int_{\text{Kugel}} d\tau \sum_{l m l' m'} E \cdot a_{j l m}^*(\vec{k}_n) a_{j l' m'}(\vec{k}_n) u_{j l}(\vec{r}_j E) u_{j l'}(\vec{r}_j E) Y_{l m}^*(\vec{r}-\vec{R}_j) Y_{l' m'}(\vec{r}-\vec{R}_j).$$

Ausnutzung der Orthogonalität der Kugelfunktionen und der Normierung von $u_{j l}$ (9) ergibt

$$\epsilon_{nn'}^j = \sum_{l m} E \cdot a_{j l m}^*(\vec{k}_n) a_{j l m}(\vec{k}_n).$$

Einsetzen von $a_{jlm}(\vec{K}_1)$ aus (8b): $\epsilon_{nn'}^d$

$$= E \cdot \sum_{lm} (4\pi)^2 e^{i(\vec{K}_n - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot Y_{lm}^*(\vec{K}_n) Y_{lm}(\vec{K}_{n'}) \frac{j_l^2(K_{sj})}{u_{jl}^2(s_{ji}E)} |a_0|^2.$$

Mit

$$\sum_m Y_{lm}^*(\vec{K}_n) Y_{lm}(\vec{K}_{n'}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\vec{K}_n, \vec{K}_{n'})$$

(P_l : Kugelfunktionen des $\cos(\vec{K}_n, \vec{K}_{n'})$)

ist das

$$= E \cdot \sum_l 4\pi e^{i(\vec{K}_n - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot (2l+1) P_l(\vec{K}_n, \vec{K}_{n'}) \frac{j_l^2(K_{sj})}{u_{jl}^2(s_{ji}E)} |a_0|^2.$$

Nun wird über alle vier Kugeln summiert und

$$\sum_{j,l} 4\pi \cdot (2l+1) e^{i(\vec{K}_n - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{K}_n, \vec{K}_{n'}) \frac{j_l^2(K_{sj})}{u_{jl}^2(s_{ji}E)} =: G_{nn'}(E) \quad (24)$$

abgekürzt; dann sind die Innenraumbeiträge

$$\underline{\underline{\epsilon_{nn'}^{\text{innen}}}} = E \cdot G_{nn'}(E) \cdot |a_0|^2.$$

$G_{11}(E)$ ist übrigens = $G(E)$ (12).

Wegen der Unstetigkeit der ersten Ableitung der APW an den Kugelflächen und der daraus resultierenden Singularität von $-\nabla^2$ APW($\vec{r}$) tritt dazu noch ein Oberflächenterm

$$\epsilon_{nn'}^o = \oint APW_n^*(-\nabla^2) APW_{n'} d\sigma$$

$$= \oint APW_n^*(\text{innen}) \cdot \frac{\partial APW_{n'}(\text{innen})}{\partial n_r} d\sigma - \oint APW_n^*(\text{außen}) \cdot \frac{\partial APW_{n'}(\text{außen})}{\partial n_r} d\sigma;$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_r} = \frac{\partial}{\partial |\vec{r} - \vec{R}_j|} \right).$$

Das erste Integral $\oint(\text{innen})$

$$= \sum_j \oint d\sigma_j \sum_{lm, l'm'} a_{jlm}^*(\vec{K}_n) u_{jl}(s_{ji}E) Y_{lm}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot a_{j'l'm'}(\vec{K}_{n'}) \frac{\partial}{\partial n_r} u_{j'l'}(\vec{r}E) \Big|_{|\vec{r} - \vec{R}_j| = s_{ji}} \cdot Y_{l'm'}(\vec{r} - \vec{R}_j);$$

nach Integration und Einsetzen der a_{jlm} :

$$= \sum_{j,lm} |a_0|^2 (4\pi)^2 e^{i(\vec{K}_n - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot Y_{lm}(\vec{K}_n) Y_{lm}^*(\vec{K}_{n'}) j_l^2(K_{sj}) \frac{\partial}{\partial n_r} \frac{u_{jl}(s_{ji}E)}{u_{jl}(s_{ji}E)} \cdot s_{ji}^2.$$

Bei Ausführung der Summation über die Kugelfunktionen nach (11) erhält man:

$$\sum_{j,l} 4\pi |a_0|^2 \cdot (2l+1) g_j^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{k}_n, \vec{k}_n) j_l^2(k_{R_j}) \frac{\frac{\partial}{\partial n_r} u_{jl}(g_j, E)}{u_{jl}(g_j, E)},$$

abgekürzt $= |a_0|^2 f_{nn}, (\vec{R})$ (25).

Der zweite Summand

$$-\phi(\text{außen})$$

$$= - \sum_j \oint d\vec{o}_j a_0^* e^{-i\vec{k}_n \vec{R}_j} \cdot e^{-i\vec{k}_n (\vec{r} - \vec{R}_j)} \cdot a_0 e^{i\vec{k}_n \vec{R}_j} \frac{\partial}{\partial n_r} e^{i\vec{k}_n (\vec{r} - \vec{R}_j)} \Big|_{|\vec{r} - \vec{R}_j| = g_j}$$

$$= - \sum_j \oint d\vec{o}_j |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) (\vec{r} - \vec{R}_j)} \cdot i \cdot K \cdot \cos(\vec{k}_n, \vec{r} - \vec{R}_j).$$

$$\cos(\vec{k}_n, \vec{r} - \vec{R}_j) = P_1(\vec{k}_n, \vec{r} - \vec{R}_j) = \frac{4\pi}{3} \sum_{m'} Y_{1m'}(\vec{k}_n) Y_{1m'}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad \text{nach (11).}$$

Dies wird eingesetzt und $e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) (\vec{r} - \vec{R}_j)}$ nach Bessel- und Kugelfunktionen entwickelt; dann ist

$$-\phi(\text{außen})$$

$$= - \sum_j \oint d\vec{o}_j \sum_{nml} |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot i \cdot K \cdot \frac{4\pi}{3} Y_{1m'}(\vec{k}_n) Y_{1m'}^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot 4\pi i j_l (|\vec{k}_n - \vec{k}_n| g_j) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_j) Y_{lm}^*(\vec{k}_n - \vec{k}_n)$$

$$= - \sum_{jm} g_j^2 |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot (-1) K \cdot \frac{(4\pi)^2}{3} Y_{1m}(\vec{k}_n) Y_{1m}^*(\vec{k}_n - \vec{k}_n) j_1(|\vec{k}_n - \vec{k}_n| g_j)$$

$$= + \sum_j g_j^2 |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot K \cdot 4\pi \cos(\vec{k}_n, \vec{k}_n - \vec{k}_n) j_1(|\vec{k}_n - \vec{k}_n| g_j).$$

Mit $K \cdot \cos(\vec{k}_n, \vec{k}_n - \vec{k}_n) = \frac{k^2 - \vec{k}_n \cdot \vec{k}_n}{|\vec{k}_n - \vec{k}_n|}$ ergibt sich

$$-\phi(\text{außen}) = \sum_j 4\pi g_j^2 |a_0|^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|} (K^2 - \vec{k}_n' \cdot \vec{k}_n).$$

Für $\vec{k}_n' = \vec{k}_n$ oder $K = 0$ verschwindet dieser Ausdruck, wie man schon am Anfang der Rechnung sieht.

$$\underline{\underline{\epsilon_{nn'}}} = |a_0|^2 \left[f_{nn'}(E) + \sum_j 4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|} (K^2 - \vec{k}_n' \cdot \vec{k}_n) \right]$$

Der gesamte Ausdruck $(\widetilde{APW} | H | \widetilde{APW})$ stellt sich dar als

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_{nn'} c_n c_{n'} \epsilon_{nn'} = \sum_{nn'} c_n c_{n'} (\epsilon_{nn'}^Q + \epsilon_{nn'}^{\text{innen}} + \epsilon_{nn'}^\sigma) \\ &= \sum_{nn'} c_n c_{n'} |a_0|^2 \left\{ (K^2 + V_0) \Omega_{\text{Einh.-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n'} \right. \\ &\quad \left. - (V_0 + \vec{k}_n \cdot \vec{k}_n') \sum_j (4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|}) + E \cdot G_{nn'}(E) + f_{nn'}(E) \right\} \quad (26) \end{aligned}$$

(mit c_i als Symmetriekoeffizienten).

Welchen Ausdruck man für das Überlappintegral $\langle S \rangle = (\widetilde{APW} | \widetilde{APW})$ erhält, läßt sich anhand der vorhergehenden Rechnungen nun leicht übersehen. Das Oberflächenintegral entfällt, während die Beiträge von Außen- und Innenraum sich nur dadurch von den $\epsilon_{nn'}^Q$ und $\epsilon_{nn'}^{\text{innen}}$ unterscheiden, daß die durch Anwendung des Hamiltonoperators erzeugten Faktoren $(K^2 + V_0)$ beziehungsweise E durch 1 ersetzt sind.

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= \sum_{nn'} c_n c_{n'} |a_0|^2 \left\{ \Omega_{\text{Einh.-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n'} \right. \\ &\quad \left. - \sum_j (4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|}) + G_{nn'}(E) \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

Als Energieerwartungswert hat man nun:

$$\underline{\underline{\epsilon(E)}} = \frac{\langle H \rangle}{\langle S \rangle}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{nn'} c_n c_{n'} \left\{ (K^2 + V_0) \Omega_{\text{Einh.-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n'} \right. \\ &\quad \left. - (V_0 + \vec{k}_n \cdot \vec{k}_n') \sum_j (4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|}) + E G_{nn'}(E) + f_{nn'}(E) \right\} \quad (28) \\ &: \sum_{nn'} c_n c_{n'} \left\{ \Omega_{\text{Einh.-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n'} - \sum_j 4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_n' - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{k}_n' - \vec{k}_n| \varrho_j)}{|\vec{k}_n' - \vec{k}_n|} + G_{nn'}(E) \right\}. \end{aligned}$$

Bevor die Variation nach E durchgeführt wird, muß noch ein für die folgenden Rechnungen wichtiger Zusammenhang zwischen $f_{nn},(E)$ und $G_{nn},(E)$ (24, 25) hergestellt werden. Als Ausgangspunkt dient die Differentialgleichung für die Radiallösungen in den Kugeln. $u_{j1}(\vec{r}, E)$ sei kurz $u(r, E)$ geschrieben und $r \cdot u(r, E) = P(r, E)$. Die Differentialgleichung (5) ist für zwei Parameter E_1 und E_2 :

$$\begin{array}{l} \text{I} \quad \left| \begin{array}{l} -P''(r, E_1) + \left(V(r) + \frac{1(1+1)}{r^2} \right) P(r, E_1) - E_1 \cdot P(r, E_1) = 0 \\ \text{II} \quad \left| \begin{array}{l} -P''(r, E_2) + \left(V(r) + \frac{1(1+1)}{r^2} \right) P(r, E_2) - E_2 \cdot P(r, E_2) = 0 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Es wird $I \cdot P(r, E_2) - II \cdot P(r, E_1)$ gebildet:

$$-P''(r, E_1) \cdot P(r, E_2) + P''(r, E_2) \cdot P(r, E_1) - (E_1 - E_2) \cdot P(r, E_1) \cdot P(r, E_2) = 0$$

Nun wird die Gleichung über r von $r = 0$ bis $r = q_j$ integriert, und zwar die ersten beiden Terme partiell:

$$\begin{aligned} & -P'(r, E_1) \cdot P(r, E_2) \Big|_0^{q_j} + \int_0^{q_j} P'(r, E_1) \cdot P'(r, E_2) dr + P'(r, E_2) \cdot P(r, E_1) \Big|_0^{q_j} \\ & - \int_0^{q_j} P'(r, E_2) \cdot P'(r, E_1) dr - (E_1 - E_2) \int_0^{q_j} P(r, E_1) \cdot P(r, E_2) dr = 0 \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} & \int_0^{q_j} P(r, E_1) \cdot P(r, E_2) dr \\ & = \frac{1}{E_1 - E_2} \left[-P'(q_j, E_1) \cdot P(q_j, E_2) + P'(0, E_1) \cdot P(0, E_2) + P'(q_j, E_2) \cdot P(q_j, E_1) - P'(0, E_2) \cdot P(0, E_1) \right]. \end{aligned}$$

Da für $u(r, E) = \frac{P(r, E)}{r}$ Regularität in $r = 0$ verlangt ist, kann

$u(r, E_1)$ in der Nähe von $r = 0$ nur so aussehen:

$$u(r, E_1) = a_{10} + a_{11} r^{\alpha_1} + \text{Glieder mit höheren Potenzen von } r,$$

wobei α_1 schon > 0 sein muß. Dann ist

$$\begin{aligned} & \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ P'(r, E_1) \cdot P(r, E_2) - P'(r, E_2) \cdot P(r, E_1) \right\} \\ & = \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ (a_{10} + a_{11}(1+\alpha_1)r^{\alpha_1} + \dots)(a_{20}r + a_{21}r^{1+\alpha_2} + \dots) - (a_{20} + a_{21}(1+\alpha_2)r^{\alpha_2} + \dots)(a_{10}r + a_{11}r^{1+\alpha_1} + \dots) \right\} \\ & = \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \alpha_1 a_{11} a_{20} r^{1+\alpha_1} - \alpha_2 a_{21} a_{10} r^{1+\alpha_2} + \dots \right\} = 0. \end{aligned}$$

Auf die Radialfunktionen $u_{jl}(\vec{r}, E)$ umgeschrieben lautet obiges Ergebnis

$$\int_0^{g_j} u_{jl}(\vec{r}, E_1) \cdot u_{jl}(\vec{r}, E_2) \tau^2 d\tau = \frac{g_j^2}{E_2 - E_1} \left[u_{jl}^{\tau}(g_j, E_1) \cdot u_{jl}(g_j, E_2) - u_{jl}^{\tau}(g_j, E_2) \cdot u_{jl}(g_j, E_1) \right] \quad (29);$$

$$\left(u_{jl}^{\tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} u_{jl} \right).$$

Dieses Zwischenresultat wird später verwendet werden.

Sei nun $E_1 = E$ und $E_2 = E + \Delta$, und werde der Grenzübergang $\Delta \rightarrow 0$ gemacht. Dann ist die linke Seite nach (9) gleich 1. Die rechte Seite wird in eine Taylorreihe entwickelt.

$$1 = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{g_j^2}{\Delta} \left\{ u_{jl}^{\tau}(g_j, E) [u_{jl}(g_j, E) + \Delta u_{jl}^{IE}(g_j, E) + \dots] - [u_{jl}^{\tau}(g_j, E) + \Delta u_{jl}^{\tau IE}(g_j, E) + \dots] u_{jl}(g_j, E) \right\}$$

$$1 = g_j^2 \left[u_{jl}^{\tau}(g_j, E) \cdot u_{jl}^{IE}(g_j, E) - u_{jl}^{\tau IE}(g_j, E) \cdot u_{jl}(g_j, E) \right] \quad (30)$$

Nach (25) ist

$$f_{nn'}^{IE}(E)$$

$$= \sum_{jl} 4\pi (2l+1) e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{k}_{n'} \cdot \vec{k}_n) \cdot \frac{1}{k_{jl}} \cdot \frac{u_{jl}(g_j, E) u_{jl}^{IE}(g_j, E) - u_{jl}^{\tau}(g_j, E) u_{jl}^{\tau IE}(g_j, E)}{g_j^2}$$

Bei Benutzung des Ergebnisses (30) und durch Vergleich mit $G_{nn'}(E)$ (24) erhält man

$$f_{nn'}^{IE}(E) = -G_{nn'}(E) \quad (31).$$

Zur Abkürzung werden im Ausdruck für $\varepsilon(E)$ folgende Schreibweisen eingeführt:

$$\Omega_{\text{Einh-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_{n'}} =: \tilde{\Omega}_{nn'} \quad (32)$$

$$\sum_j 4\pi g_j^2 e^{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \cdot \vec{R}_j} \cdot \frac{j_l(|\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n| g_j)}{|\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n|} =: A_{nn'}.$$

Die geforderte Stationarität von $\epsilon(E)$ verlangt

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{d}{dE} \epsilon(E) \\
 &= \frac{d}{dE} \frac{\sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ (K^2 + V_0) \tilde{\Omega}_{nn'} - (V_0 + \vec{K}_n \cdot \vec{K}_{n'}) A_{nn'} + E \cdot G_{nn'}(E) + f_{nn'}(E) \}}{\sum_{pp'} c_p c_{p'} \{ \tilde{\Omega}_{pp'} - A_{pp'} + G_{pp'} \}} \quad (33) \\
 &= \frac{1}{|a_0|^4 \langle S(E) \rangle^2} \left\{ \sum_{pp'nn'} c_p c_{p'} [\tilde{\Omega}_{pp'} - A_{pp'} + G_{pp'}(E)] c_n c_{n'} [G_{nn'}(E) + E G_{nn'}^{IE}(E) + f_{nn'}^{IE}(E)] \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{pp'nn'} c_n c_{n'} [(K^2 + V_0) \tilde{\Omega}_{nn'} - (V_0 + \vec{K}_n \cdot \vec{K}_{n'}) A_{nn'} + E G_{nn'}(E) + f_{nn'}(E)] c_p c_{p'} G_{pp'}^{IE}(E) \right\} \\
 &\quad \frac{1}{|a_0|^4} \langle S(E) \rangle^2 \text{ als zum Normierungsintegral einer APW proportio-}
 \end{aligned}$$

nale Größe verschwindet sicher nicht. Bei Benutzung von (31) und Vertauschung der Indizes p, p' mit n, n' beim zweiten Σ -Zeichen folgt

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{pp'nn'} c_p c_{p'} c_n c_{n'} G_{nn'}^{IE}(E) \cdot [\tilde{\Omega}_{pp'} E - A_{pp'} E - (K^2 + V_0) \tilde{\Omega}_{pp'} + (V_0 + \vec{K}_p \cdot \vec{K}_{p'}) A_{pp'} - f_{pp'}(E)] \\
 &= \sum_{nn'} c_n c_{n'} G_{nn'}^{IE}(E) \cdot \sum_{pp'} c_p c_{p'} \{ \tilde{\Omega}_{pp'} [E - K^2 - V_0] - A_{pp'} [E - \vec{K}_p \cdot \vec{K}_{p'} - V_0] - f_{pp'}(E) \}. \quad (34)
 \end{aligned}$$

$\epsilon(E)$ wird demnach stationär, wenn eine der beiden Gleichungen erfüllt ist:

$$A) \sum_{pp'} c_p c_{p'} G_{pp'}^{IE}(E) = 0 \quad (35 A)$$

$$B) \sum_{pp'} c_p c_{p'} \{ \tilde{\Omega}_{pp'} [E - K^2 - V_0] - A_{pp'} [E - \vec{K}_p \cdot \vec{K}_{p'} - V_0] - f_{pp'}(E) \} = 0 \quad (35 B)$$

Beim Auftragen von ϵ gegen E stellt man zweierlei fest: Es gibt offenbar unendlich viele Extrema, und es existieren offensichtlich zwei Typen von Extrema, die einander abwechseln. Der eine Typ ist - der Anschauung nach - durch $\epsilon = E$ bestimmt, während über den anderen nichts Bestimmtes gesagt werden kann.

Es läßt sich zeigen, daß die Vermutung, gewisse Extrema lägen auf der Geraden $\epsilon = E$, richtig ist, daß diese Extrema durch die Bedingung B) bestimmt werden und daß die zu den aus B) berechneten $E =: E^B$ gehörigen APW(E^B) günstige Eigenschaften haben, die den weiteren Lösungsweg beeinflussen.

Bei Einsetzen von Bedingung B) in $\epsilon(E^B)$ folgt tatsächlich

$$\frac{\epsilon(E^B)}{\sum_{nn'} c_n c_{n'} [\tilde{\Omega}_{nn'} - (V_0 + \vec{K}_n \vec{K}_{n'}) A_{nn'} + E^B G_{nn'}(E^B) + \tilde{\Omega}_{nn'}(E^B - K^2 - V_0) - A_{nn'}(E^B \vec{K}_n \vec{K}_{n'} - V_0)]} = \frac{\sum_{nn'} c_n c_{n'} [G_{nn'}(E^B) + \tilde{\Omega}_{nn'} - A_{nn'}]}{\sum_{nn'} c_n c_{n'} [G_{nn'}(E^B) + \tilde{\Omega}_{nn'} - A_{nn'}]} = E^B. \quad (36)$$

f) Orthogonalitätsbeziehungen

Weiter soll untersucht werden, welchen Wert das Matrixelement

$$(\widetilde{APW}(E_1^B) | H | \widetilde{APW}(E_2^B)) \text{ annimmt,} \quad (37)$$

wenn beide $\widetilde{APW}$ s zum gleichen Satz von $\vec{K}$ -Vektoren, zu gleichen Zeilen einer Darstellung, aber zu verschiedenen Extrema vom B-Typ (35) gehören.

Daß es mindestens zwei verschiedene, sogar unendlich viele Lösungen der Gleichung (35 B) gibt, macht man sich folgendermaßen klar:

1.) Für das Eigenwertproblem (5) für eine Kugel j , wo also die Randbedingung $u_{j1}(q_j, E) = 0$ erfüllt sein muß, gibt es zu jedem l ($= 0, 1, 2, \dots$) unendlich viele Eigenwerte $E(j, l)$. Die auf der linken Seite von (35 B) stehende Funktion hat daher wegen des Terms $f_{pp'}(E)$ (25) unendlich viele Pole.

2.) Die linke Seite von Gleichung (35 B) ist eine monoton steigende Funktion von E . Denn Ableitung nach E ergibt bei Benutzung von (31)

$$\sum_{pp'} c_p c_{p'} \{ \tilde{\Omega}_{pp'} - A_{pp'} + G_{pp'}(E) \}.$$

Das ist aber gerade $\frac{\langle S(E) \rangle}{|a_0|^2}$ (27), also stets positiv.

Aus 1.) und 2.) folgt: Bedingung (35 B) hat zwischen je zwei Polen $E(j, l)$ genau eine Lösung E^B . Die Lösungen sind vom betrachteten $\vec{K}$ und von der Darstellung abhängig, wie man (35 B) ansieht.

Unter bestimmten Umständen kann ein Pol allerdings übersprungen werden. Es gibt drei Fälle:

a) Zugleich mit $u_{j1}^n(q_j, E)$ verschwindet $u_{j1}^{nr}(q_j, E)$. Dann ist nach (5) auch $u_{j1}^n(q_j, E) = 0$, und durch weiteres Differenzieren der Differentialgleichung findet man, daß alle Ableitungen nach r an der Kugeloberfläche verschwinden. Bei - vorausgesetzter -

stetiger Differenzierbarkeit im ganzen Definitionsbereich verschwindet dann die Funktion $u_{j\hat{1}}(\vec{r}, E)$ identisch in $\vec{r}$. Es wäre aber nicht vernünftig, einen Ansatz mit einer verschwindenden Entwicklungsfunktion zu machen, deshalb scheidet dieser Fall aus.

p) Es gilt für festes K_{qj} und bestimmtes $\hat{l}$: $j_{\hat{l}}(K_{qj}) = 0$. Dann ist für $u_{j\hat{1}}(q_j, E) \neq 0$ aus (8a) zu folgern, daß die zugehörigen $a_{j\hat{l}m} = 0$ sind. Dann wird in einer kleinen Umgebung desjenigen E' , das $u_{j\hat{1}}(q_j, E)$ zu Null macht, im allgemeinen die Bedingung (35 B) nicht erfüllt sein (höchstens zufällig). Das gilt auch im Grenzübergang $E \rightarrow E'$. An der Stelle $E=E'$ (mit $u_{j\hat{1}}(q_j, E') = 0$) sind die Koeffizienten $a_{j\hat{l}m}$ nach (8a) aber von a_0 entkoppelt; sie sind nur noch durch die Normierungsbedingung und die Symmetrie der Darstellung bestimmt. Zusätzlich zur Linearkombination APW^0 der Innenraumlösungen, deren $a_{j\hat{l}m}$ weiterhin eindeutig untereinander und mit a_0 verknüpft sind, gibt es also zu $\hat{l}$ bis zu $2\hat{l}+1$ unabhängige

$$\text{Wellenfunktionen } \sum_{(m)} a_{j\hat{l}m} u_{j\hat{1}}(\vec{r}, E') \cdot Y_{\hat{l}m}(\vec{r} - \vec{R}_j). \quad (38)$$

Die Symmetrisierung erfordert - falls sie überhaupt möglich ist - unter Umständen die durch $\sum_{(m)}$ angedeutete Summation über bestimmte m . Die in der Umgebung von E' in E stetige $\widehat{APW}$ spaltet also in E' in verschiedene unabhängige APW^m ($m=0, 1, \dots, 2\hat{l}+1$) auf. Rechnet man mit jeder APW^m den Energieerwartungswert $\epsilon(E')$ aus, so findet man

für APW^0 : $\epsilon^0(E') \neq E'$, was sich auch beim Grenzübergang $E \rightarrow E'$ beim Rechnen mit der "normalen", unaufgespaltenen $\widehat{APW}(E)$ ergibt. In der Tat ist ja

$$\lim_{E \rightarrow E'} \widehat{APW}(E) = APW^0(E');$$

$a_{j\hat{l}m}$ treten hierin nicht auf. Für diesen Fall ist also $\epsilon(E)$ stetig und stetig differenzierbar in E' , die Ableitung, also auch die Funktion auf der linken Seite von (35 B), hat **k e i n e n** Pol bei E' , obwohl $u_{j\hat{1}}(q_j, E') = 0$. Zufällig könnte sogar die Bedingung (35 B) erfüllt sein.

In den letzten $2\hat{l}+1$ Fällen findet man $\epsilon^m(E') = E'$, denn man hat ja nur mit Lösungen im Innenraum der Kugeln zu rechnen (38), da die ebene Welle die Amplitude $a_0=0$ haben muß, um stetigen Anschluß zu gewährleisten. $d\epsilon^m(E)/dE$ läßt sich gar nicht bilden; die letzten $2\hat{l}+1$ APW^m sind darum nicht als Entwicklungs- APW s brauchbar.

γ) Im Ausdruck $\sum_{nn'} c_n c_{n'} f_{nn'}(E)$ gilt

$$\sum_{nn'} c_n c_{n'} e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_{n'}) \cdot \vec{r}_j} \cdot p_f(\vec{k}_n, \vec{k}_{n'}) = 0.$$

Dann liefert k eine der beiden Atomsorten einen $\hat{l}$ -Anteil zu $\sum_{nn'} c_n c_{n'} f_{nn'}(E)$, also auch nicht zur Bedingung (35 B), und es treten keine $\hat{l}$ -Pole auf. Daß dies für beide Kugelsorten gilt, macht man sich so klar: Der Satz von $\vec{k}_n$ hat bei der Symmetrie der Raumgruppe C_{6v}^4 immer eine gemeinsame K_z -Komponente, also $(\vec{k}_n, -\vec{k}_n)_z = 0$. Da je ein Zink- und ein Schwefelatom aber paarweise die gleichen x- und y-Komponenten haben (Abb. 1), verschwindet die angegebene Summe für beide Atomsorten.

Fall γ) ist eine Folge der Symmetrisierung der APWs. Ob $\hat{l}$ -Beiträge verschwinden und welche, hängt von der behandelten irreduziblen Darstellung und zuweilen vom speziellen $\vec{k}$ ab (Tab. 10). Die Ersparnis von Entwicklungsfunktionen durch Fortfall von Polen in (35 B) ist der eigentliche Vorteil der Symmetrisierung.

δ) Es soll noch diskutiert werden, ob die Bedingung (35 B) auch bei $u_{j\hat{l}}(q_{\hat{l}}, E') = 0$ erfüllt sein kann (Fälle α), β), γ) ausgeschlossen). Aus (8a) folgt dann: $a_0 = 0$ und: alle $a_{jlm} = 0$ außer $a_{j\hat{l}m}$. Wie im Fall β) gibt es dann wieder $2\hat{l}+1$ unabhängige Funktionen im Innern der Kugel $\hat{j}$, die stetig an die ebene Welle mit der Amplitude $a_0 = 0$ angeschlossen werden können. $\varepsilon(E')$ ist dann wieder E' . Macht man den Grenzübergang

$$\lim_{E \rightarrow E'} \varepsilon(E)$$

beim Ausdruck (28), so hat man dort nur die Terme mit $\left(\frac{1}{u_{j\hat{l}}(q_{\hat{l}}, E)} \right)$

zu beachten, also

$$G_{nn'}(E) = \sum_{j\hat{l}} g_{nn'}^{j\hat{l}} \cdot \frac{1}{u_{j\hat{l}}(q_{\hat{l}}, E)}$$

$$f_{nn'}(E) = \sum_{j\hat{l}} f_{nn'}^{j\hat{l}} \cdot \frac{1}{u_{j\hat{l}}(q_{\hat{l}}, E)} \quad (24; 25)$$

mit $g_{nn'}^{j\hat{l}}$, $f_{nn'}^{j\hat{l}}$ als Abkürzungen für Faktoren.

$$\lim_{E \rightarrow E'} \epsilon(E) = \lim_{E \rightarrow E'} \frac{\sum_{nn'} c_n c_{n'} \left[E \cdot g_{nn'}^{\hat{I}} \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)} + f_{nn'}^{\hat{I}} \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)} \right]}{\sum_{nn'} c_n c_{n'} g_{nn'}^{\hat{I}} \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)}} = E'.$$

$\epsilon(E)$ ist also stetig. Die Ableitung nach (33) wird nach dem gleichen Verfahren

$$\begin{aligned} \lim_{E \rightarrow E'} \frac{d}{dE} \epsilon(E) &= \lim_{E \rightarrow E'} \frac{\sum_{pp'nn'} c_p c_{p'} c_n c_{n'} g_{nn'}^{\hat{I}} \cdot (-2) \cdot \frac{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)} \cdot (-f_{pp'}^{\hat{I}}) \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)}}{\sum_{pp'nn'} c_p c_{p'} c_n c_{n'} g_{nn'}^{\hat{I}} \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)} \cdot g_{pp'}^{\hat{I}} \cdot \frac{1}{u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E)}}} \\ &= \frac{\sum_{pp'} c_p c_{p'} \cdot 2 u_{\hat{I}}^{\hat{I}}(g_{\hat{I}}, E) \cdot f_{pp'}^{\hat{I}}}{\sum_{pp'} c_p c_{p'} g_{pp'}^{\hat{I}}} \neq 0. \end{aligned}$$

Die Bedingung (35 B) ist demnach nicht erfüllt.

Nun muß das Matricelement (37) erst einmal für beliebige E_1, E_2 ausgerechnet werden. Wenn man noch einmal die Rechnungen für $(APW(E)|H|APW(E))$ am Anfang des Abschnittes e) verfolgt, sieht man unschwer, wie die einzelnen Terme für den allgemeineren Fall geändert werden müssen. Es werden wieder die Abkürzungen (32) verwendet.

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\epsilon_{nn'}^Q(E_1, E_2)}} &= a_0^*(E_1) a_0(E_2) \cdot (K^2 + V_0) (\tilde{\Omega}_{nn'} - A_{nn'}) \\ &\quad \epsilon_{nn'}^{\text{innen}}(E_1, E_2) \\ &= \sum_j \int_0^{g_j} \tau^2 d\tau \sum_l E_2 \cdot (4\pi)^2 e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \cdot \vec{R}_j} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\vec{k}_n, \vec{k}_n) \frac{j_l^2(K_{g_j}) \cdot u_{jl}(\vec{\tau}, E_1) u_{jl}(\vec{\tau}, E_2)}{u_{jl}(g_j, E_1) u_{jl}(g_j, E_2)} a_0^*(E_1) a_0(E_2); \end{aligned}$$

bei Benutzung der Integrationsformel (29):

$$4\pi a_0^*(E_1) a_0(E_2) \cdot E$$

$$\times \sum_{j,l} (2l+1) e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{k}_n, \vec{k}_n) j_l^2(K_{\beta_j}) \cdot \frac{\beta_j^2}{E_2 - E_1} \cdot \frac{u_{jl}^T(\beta_j, E_1) u_{jl}(\beta_j, E_2) - u_{jl}^T(\beta_j, E_2) u_{jl}(\beta_j, E_1)}{u_{jl}(\beta_j, E_1) u_{jl}(\beta_j, E_2)},$$

mit der Abkürzung (25):

$$\underline{\epsilon_{nn'}^{\text{innen}}(E_1, E_2)} = a_0^*(E_1) a_0(E_2) \frac{E_2}{E_2 - E_1} [f_{nn'}(E_1) - f_{nn'}(E_2)].$$

Der Oberflächenterm $(\phi^{\text{innen}}(E_1, E_2))_{nn'}$ wird

$$\begin{aligned} &= \sum_{j,l} 4\pi \cdot (2l+1) e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n) \vec{R}_j} \cdot \frac{j_l^2(K_{\beta_j}) \cdot u_{jl}^T(\beta_j, E_1) \cdot u_{jl}^T(\beta_j, E_2)}{u_{jl}(\beta_j, E_1) \cdot u_{jl}(\beta_j, E_2)} \beta_j^2 a_0^*(E_1) a_0(E_2) \\ &= a_0^*(E_1) a_0(E_2) f_{nn'}(E_2). \end{aligned}$$

Der zweite Oberflächenterm schließlich ist

$$-(\phi^{\text{außen}}(E_1, E_2))_{nn'} = a_0^*(E_1) a_0(E_2) \cdot (K^2 - \vec{k}_n \cdot \vec{k}_n) A_{nn'},$$

somit

$$\underline{\epsilon_{nn'}^{\text{O}}(E_1, E_2)} = a_0^*(E_1) a_0(E_2) [f_{nn'}(E_2) + (K^2 - \vec{k}_n \cdot \vec{k}_n) A_{nn'}].$$

Das gesamte Matrixelement lautet dann

$$(\widetilde{APW}(E_1) | H | \widetilde{APW}(E_2))$$

$$= \sum_{nn'} a_0^*(E_1) a_0(E_2) c_n c_{n'} \{ (K^2 + V_0) \widetilde{\Omega}_{nn'} - (\vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} + V_0) A_{nn'} + \frac{1}{E_2 - E_1} [E_2 f_{nn'}(E_1) - E_1 f_{nn'}(E_2)] \}. \quad (39)$$

Gilt $E_1 = E_1^B$ und $E_2 = E_2^B$, so erhält man durch Einsetzen der Bedingung (35 B)

$$\begin{aligned} &(\widetilde{APW}(E_1^B) | H | \widetilde{APW}(E_2^B)) \\ &= a_0^*(E_1^B) a_0(E_2^B) \cdot \sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ (K^2 + V_0) \widetilde{\Omega}_{nn'} - (\vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} + V_0) A_{nn'} \\ &+ \frac{1}{E_2^B - E_1^B} [E_2^B (\widetilde{\Omega}_{nn'}(E_1^B - K^2 - V_0) - A_{nn'}(E_1^B - \vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} - V_0)) - E_1^B (\widetilde{\Omega}_{nn'}(E_2^B - K^2 - V_0) - A_{nn'}(E_2^B - \vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} - V_0))] \}. \end{aligned}$$

In der geschweiften Klammer addieren sich alle Glieder zu Null.

Allgemein läßt sich daher schreiben:

$$(\widetilde{APW}(E_1^B) | H | \widetilde{APW}(E_2^B)) = E_1^B \cdot \langle S(E_1^B) \rangle \cdot \delta_{E_1^B, E_2^B} \quad (40).$$

Den der Formel (39) entsprechenden Ausdruck für das Überlappintegral zweier $\widetilde{APW}$ s erhält man wieder einfach, indem man vom Außenraumbeitrag den Faktor $(K^2 + V_0)$, vom Innenraumbeitrag den Faktor E_2 fortläßt. Ein Oberflächenintegral tritt nicht auf.

$$(\widetilde{APW}(E_1) | \widetilde{APW}(E_2)) \quad (41)$$

$$= \alpha_0^*(E_1) \alpha_0(E_2) \sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ \tilde{\Omega}_{nn'} - A_{nn'} + \frac{1}{E_2 - E_1} [f_{nn'}(E_1) - f_{nn'}(E_2)] \}$$

Bei den Ausdrücken (39) und (41) bemerkt man die Symmetrie in E_1 und E_2 .

Für $\widetilde{APW}$ s, die die Extremalbedingung (35 B) erfüllen, bekommt man analog zu (40)

$$(\widetilde{APW}(E_1^B) | \widetilde{APW}(E_2^B)) = \langle S(E_1^B) \rangle \cdot \delta_{E_1^B, E_2^B} \quad (42).$$

Es liegt nahe, den gefundenen Satz orthogonaler $\widetilde{APW}$ s auf seine Vollständigkeit hin zu untersuchen, und zwar speziell im Hinblick darauf, ob die Funktionen, die die Bedingung (35 A) erfüllen, nach den $\widetilde{APW}$ s vom Typ B entwickelbar sind. Alle $\widetilde{APW}$ s sollen dabei immer noch zu einem festen Satz von $\vec{K}$ -Vektoren gehören.

Zu zeigen ist, daß es keine $\widetilde{APW}$ s gibt, die orthogonal zu allen $\widetilde{APW}$ s vom Typ B sind außer den durch die Bedingung (35 B) gekennzeichneten selbst. Angenommen, es gäbe noch eine $\widetilde{APW}(E)$ mit

$$(\widetilde{APW}(E^B) | \widetilde{APW}(E)) = 0 \text{ für alle } E^B.$$

Das hieße mit (41) und (35 B)

$$\begin{aligned} & \alpha_0^*(E^B) \alpha_0(E) \cdot \sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ \tilde{\Omega}_{nn'} - A_{nn'} \\ & + \frac{1}{E - E^B} [\tilde{\Omega}_{nn'}(E^B - K^2 - V_0) - A_{nn'}(E^B - \vec{K}_n \vec{K}_{n'} - V_0) - f_{nn'}(E)] \} \\ & = \alpha_0^*(E^B) \alpha_0(E) \sum_{nn'} c_n c_{n'} \frac{1}{E - E^B} [E \tilde{\Omega}_{nn'} - E A_{nn'} - K^2 \tilde{\Omega}_{nn'} - V_0 \tilde{\Omega}_{nn'} + \vec{K}_n \vec{K}_{n'} A_{nn'} + V_0 A_{nn'} - f_{nn'}(E)] \\ & = \frac{\alpha_0^*(E^B) \alpha_0(E)}{E - E^B} \sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ \tilde{\Omega}_{nn'} [E - K^2 - V_0] - A_{nn'} [E - \vec{K}_n \vec{K}_{n'} - V_0] - f_{nn'}(E) \} = 0 \end{aligned}$$

$a_0^*(E^B)$ kann nicht Null sein, denn dann müßte nach (8a) wenigstens ein $u_{j\hat{l}}(q_j, E^B)$ verschwinden. Die Diskussionen unter β) und δ) ergaben aber, daß dann die Bedingung (35 B) nicht erfüllt ist, was im Widerspruch zur Voraussetzung steht.

Ist $a_0(E) = 0$, so folgt entsprechend: $u_{j\hat{l}}(q_j, E) = 0$ für bestimmte $j, \hat{l}$. Dann muß man für jede der $2\hat{l}+1$ möglichen $APW^m(E)$ von der Form $\sum_{(m)} a_{j\hat{l}m} u_{j\hat{l}}(\vec{r}, E) \cdot Y_{\hat{l}m}(\vec{r}-\vec{R}_j)$ (vgl. β)) gesondert das obige Überlappintegral ausrechnen. Es ist

$$\int d\vec{r}_j \sum_{(m)} c_n a_{j\hat{l}m}^*(\vec{K}_n, E^B) u_{j\hat{l}}(\vec{r}_j, E^B) Y_{\hat{l}m}^*(\vec{r}-\vec{R}_j) a_{j\hat{l}m}(E) u_{j\hat{l}}(\vec{r}, E) Y_{\hat{l}m}(\vec{r}-\vec{R}_j);$$

mit (8b) und (29):

$$\sum_{(m)} c_n \cdot 4\pi e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{R}_j} \cdot i^{-\hat{l}} Y_{\hat{l}m}(\vec{K}_n) \cdot \frac{j_{\hat{l}}(K q_j)}{u_{j\hat{l}}(q_j, E^B)} a_0^*(E^B) a_{j\hat{l}m}(E) \\ \times \frac{q_j^2}{E-E^B} [u_{j\hat{l}}^*(q_j, E^B) u_{j\hat{l}}(q_j, E) - u_{j\hat{l}}^*(q_j, E) u_{j\hat{l}}(q_j, E^B)].$$

Da $u_{j\hat{l}}(q_j, E) = 0$ und $u_{j\hat{l}}(q_j, E^B) \neq 0$, ist das Überlappintegral im allgemeinen $\neq 0$. Falls $\sum_{(m)} a_{j\hat{l}m} \cdot Y_{\hat{l}m}(\vec{K}_n) = 0$ (für alle $\vec{K}_n$) oder $j_{\hat{l}}(K q_j) = 0$ oder $\sum_n c_n \cdot e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{R}_j} \cdot Y_{\hat{l}m}(\vec{K}_n) = 0$, verschwindet das Überlappintegral in der Tat für alle E^B . Es verschwindet aber dann auch für alle beliebigen $E' \neq E$. $APW^m(E)$ könnte daher in keiner Entwicklung von $\widetilde{APW}(E')$ nach einem orthogonalen Satz von $\widetilde{APW}$ s enthalten sein; sie entfällt als Entwicklungsfunktion.

Die einzige Möglichkeit, zusätzliche orthogonale Entwicklungsfunktionen zum orthogonalen Satz der $\widetilde{APW}(E^B)$ zu finden, besteht bei

$$\sum_{nn'} c_n c_{n'} \{ \widetilde{\Omega}_{nn'}[E-K^2-V_0] - A_{nn'}[E-\vec{K}_n \cdot \vec{K}_{n'} - V_0] - f_{nn'}(E) \} = 0.$$

Das ist aber gerade wieder die Stationaritätsbedingung (35 B).

Die Orthogonalitätsrelationen lassen sich auch für die von Saffren und Slater [SA/SL] benutzten, nicht von vornherein symmetrisierten APW s herleiten. In der genannten Veröffentlichung wurde dies nicht getan, jedoch zeigte Slater schon in der vorhergehenden Arbeit [SL 53] die Orthogonalität der dort vorgeschlagenen APW s.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen ist: Bei vorgegebener irreduzibler Darstellung und festem Satz von Vektoren $\vec{K}_n$ läßt sich nach einem Variationsverfahren ein vollständiger, orthogonaler Satz von symmetrisierten $\widetilde{APWs}$ finden. Die weiteren, dem Variationsprinzip genügenden $\widetilde{APWs}$ (35 A) lassen sich folglich nach dem orthogonalen Satz entwickeln und brauchen deshalb nicht gesondert in den Ansatz für die richtigen Eigenfunktionen des quantenmechanischen Problems aufgenommen zu werden.

Für $\widetilde{APWs}$ zur gleichen Darstellung und zu verschiedenen Sätzen von $\vec{K}_n$ bestehen keine Orthogonalitätsrelationen.

g) Die zweite Variation

Der letzte Schritt auf dem Weg zur Gewinnung von Eigenfunktionen ist die Superposition der $\widetilde{APWs}$, die mit Hilfe der ersten Variation ausgesondert wurden in der Weise, daß der Energieerwartungswert der Linearkombination stationär wird. Damit man es nicht mit unendlich vielen Ansatzfunktionen zu tun hat, muß man zuerst eine weitere Auswahl treffen. Man wählt sinnvollerweise zu jedem Satz von $\vec{K}_n$, angefangen bei den kürzesten Vektoren, diejenigen $\widetilde{APW}(\vec{K}, E_m)$, deren Energieerwartungswerte E_m ungefähr im zu untersuchenden Energiebereich liegen.

Beim ZnS-Wurtzitkristall sind es je nach Darstellung und $\vec{K}$ drei bis sieben $\widetilde{APWs}$ mit E_m zwischen $-1,5$ ryd und $+6$ ryd. Auch in der Anzahl der mitgenommenen $\vec{K}$ -Sätze muß man sich aus rechentechnischen Gründen beschränken. Hier wurden so viele mitgenommen, daß bis zu 60 Entwicklungs- $\widetilde{APWs}$ im Ansatz standen. $|\vec{K}|$ ist maximal $\approx 2,1$.

Das Ritzsche Variationsprinzip lautet

$$\delta \left(\sum v_i \widetilde{APW}_i | H - \lambda | v_i \widetilde{APW}_i \right) = 0.$$

Zur Lösbarkeit des Gleichungssystems für die v_i muß die Determinante

$$\| (\widetilde{APW}_i | H - \lambda | \widetilde{APW}_j) \| = \| H_{ij} - \lambda S_{ij} \| = 0 \quad \text{sein.}$$

Die Eigenwerte λ_i sind dann bekanntlich die bestmöglichen, angehöhten Energieeigenwerte des behandelten Problems. Bei Berechnung der Eigenvektoren $\vec{v}$ erhält man auch die Eigenfunktionen.

Die Matricelemente $H_{rs} = (\widetilde{APW}_r(E_r) | H | \widetilde{APW}_s(E_s))$

und $S_{rs} = (\widetilde{APW}_r(E_r) | \widetilde{APW}_s(E_s))$ ergeben sich durch

weitere Verallgemeinerung der Formeln (39) und (41). Die eine Linearkombination bildenden $\widetilde{APW}_r(E_r)$ sollen fortlaufend mit r durchnummeriert sein, ebenso die zugehörigen Parameter E_r . c_{nr} ist der n-te Symmetriekoeffizient in der symmetrisierten $\widetilde{APW}_r$ (22), $\vec{K}_{nr}$ der n-te Vektor aus dem Satz der $\vec{K}$ -Vektoren, die zu $\widetilde{APW}_r$ gehören. Der Betrag ist K_r .

$$\begin{aligned} \underline{H_{rs}} = & a_0^*(E_r) a_0(E_s) \sum_{n_r, n_s} c_{nr} c_{ns} \cdot \{ (K_s^2 + V_0) \Omega_{\text{Eink-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{K}_{nr}, \vec{K}'_{ns}} \\ & - (\vec{K}_{nr} \cdot \vec{K}'_{ns} + V_0) \sum_j 4\pi \rho_j^2 e^{i(\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}) \cdot \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}| \varrho_j)}{|\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}|} \\ & + \sum_j 4\pi \cdot (2l+1) e^{i(\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}) \cdot \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{K}_{nr}, \vec{K}'_{ns}) j_l(K_r \varrho_j) \cdot j_l(K_s \varrho_j) \\ & \times \frac{\varrho_j^2}{E_s - E_r} \left[E_s \frac{u_{jl}^*(\varrho_j, E_r)}{u_{jl}(\varrho_j, E_r)} - E_r \frac{u_{jl}^*(\varrho_j, E_s)}{u_{jl}(\varrho_j, E_s)} \right] \} . \end{aligned} \quad (43)$$

Ist zufällig $E_r = E_s$ bei $K_r \neq K_s$, so ist der Ausdruck

$$\frac{\varrho_j^2}{E_s - E_r} [\dots] \quad \text{zu ersetzen durch} \quad \frac{E_s + \varrho_j^2 \cdot u_{jl}^*(\varrho_j, E_s) \cdot u_{jl}(\varrho_j, E_s)}{u_{jl}^2(\varrho_j, E_s)} .$$

$$\begin{aligned} \underline{S_{rs}} = & a_0^*(E_r) a_0(E_s) \sum_{n_r, n_s} c_{nr} c_{ns} \cdot \{ \Omega_{\text{Eink-Zelle}} \cdot \delta_{\vec{K}_{nr}, \vec{K}'_{ns}} \\ & - \sum_j 4\pi \varrho_j^2 e^{i(\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}) \cdot \vec{R}_j} \cdot \frac{j_1(|\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}| \varrho_j)}{|\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}|} \\ & + \sum_j 4\pi \cdot (2l+1) e^{i(\vec{K}'_{ns} - \vec{K}_{nr}) \cdot \vec{R}_j} \cdot P_l(\vec{K}_{nr}, \vec{K}'_{ns}) j_l(K_r \varrho_j) \cdot j_l(K_s \varrho_j) \\ & \times \frac{\varrho_j^2}{E_s - E_r} \left[\frac{u_{jl}^*(\varrho_j, E_r)}{u_{jl}(\varrho_j, E_r)} - \frac{u_{jl}^*(\varrho_j, E_s)}{u_{jl}(\varrho_j, E_s)} \right] \} . \end{aligned} \quad (44)$$

Hier ist bei $E_r = E_s$, $K_r \neq K_s$

$$\frac{\varrho_j^2}{E_s - E_r} [\dots] \quad \text{durch} \quad \frac{1}{u_{jl}^2(\varrho_j, E_s)} \quad \text{zu ersetzen.}$$

IV. Rechnung, Ergebnisse und Diskussion

a) Wahl und Diskussion einiger in die Rechnungen eingehender Funktionen und Konstanten

Bei der Erläuterung der Theorie wurde über verschiedene Größen und Funktionen, die in die Rechnung eingehen, noch nichts Genaueres ausgesagt. Es sind unter anderem die kugelsymmetrischen Potentiale $V_j(\vec{r})$ im Innenraum, das konstante Potential V_0 im Außenraum und die Kugelradien q_j , woraus die $u_{jl}(q_j, E)$ und $u'_{jl}(q_j, E)$ bestimmt werden müssen, ferner zum Beispiel der Abbruch der l-Summationen, die ja bis $l = \infty$ laufen müßten.

α) Das kugelsymmetrische Potential $V_j(\vec{r})$ wurde einem Tabellenwerk von F. Herman/S.Skillman [HE/SK] entnommen, in dem die nach der "modifizierten Hartree-Fock-Slater-Theorie" berechneten Potentiale für neutrale Atome der Kernladungszahlen $Z = 2, \dots, 102$ tabuliert sind. Die Tabellen für Schwefel und Zink sind in der Tabelle 11 dieser Arbeit im erforderlichen Umfang wiedergegeben.

β) Das Potential im Außenraum V_0 muß zwar ≤ 0 gewählt werden, ist aber sonst willkürlich. Es kann so ausgesucht werden, daß ein bestimmtes experimentelles Ergebnis, z. B. die Breite der verbotenen Zone, gut reproduziert wird. Das ist plausibel; denn die tiefer liegenden Energieniveaus werden von einer Änderung des Außenpotentials im allgemeinen weniger beeinflusst werden als die Niveaus der weniger fest gebundenen Elektronen, die sich vorwiegend im Außenraum aufhalten, so daß sich auch die Bandabstände durch Änderung von V_0 vergrößern oder verringern lassen. Das wurde bei einigen Proberechnungen bestätigt gefunden. In dieser Arbeit wurde auf eine Anpassung von V_0 verzichtet und mit $V_0 = 0$ gerechnet. In Anbetracht des groben Potentialansatzes wird eine qualitativ befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Angaben erzielt.

γ) Die Kugelradien q_j wurden so gewählt, daß sich die Kugeln berühren. Da der Abstand innerhalb der Atomlagen der kleinere ist (1), berühren sich die schräg zueinander liegenden Kugeln (vgl. Abb. 1) mit dem Mittelpunktsabstand $d_j = 2,334 \text{ \AA}$. Der kürzeste Abstand zweier übereinander liegender Atome ist $d_{\perp} = 2,338 \text{ \AA}$. Die Radien der zink- und der schwefelumgebenden

Kugeln wurden mit einer physikalischen Begründung verschieden groß gemacht: Der Berührungspunkt zweier Kugeln (also um Zink und um Schwefel) wurde dorthin gelegt, wo Kräftegleichgewicht herrscht, das heißt, wo die Gradienten der kugelsymmetrischen Potentiale entgegengesetzt gleich sind. Diese Stelle wurde graphisch ermittelt und

$$Q_{\text{Schwefel}} = 2,2803 \text{ B.E.}, \quad Q_{\text{Zink}} = 2,1313 \text{ B.E.} \quad \text{bestimmt.}$$

Bei diesen Werten liegen noch alle Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im Grundzustand innerhalb der Kugeln, für die (4s)-Elektronen des Zn noch soeben [HE/SK]. Die vier Kugeln nehmen nur 34 % der $529,33 \text{ (B.E.)}^3$ großen Einheitszelle ein. Ein einigermaßen richtiges Potential herrscht also nur in einem recht kleinen Teil des Kristalls. Deshalb kann man von vornherein auch keine so guten Ergebnisse erwarten wie von Rechnungen an Kristallen mit nur einem Atom im kubisch-flächenzentrierten Gitter (z. B. Cu, [HO, BU]), wo das kugelförmige Gebiet fast die ganze Einheitszelle ausfüllen könnte.

Das Volumen des Außenraums ist $Q = 348,90 \text{ (B.E.)}^3$.

8) Die Integration der Differentialgleichung (5) zur Berechnung der $u_{j1}(q_j, E)$ wurde mit Hilfe der Rechenmaschine (IBM 7090) nach dem Verfahren von Noumerov [PR] ausgeführt. Dabei wurde, der Gestalt der Differentialgleichung entsprechend, zuerst $r \cdot u_{j1}(r, E) = P_{j1}(r, E)$ bei jeweils festem E schrittweise von $r = 0$ bis $r = q_j$ berechnet. Wegen der Regularitätsbedingung ist $P_{j1}(0, E)$ immer = 0 zu setzen. Die Schrittweite war die in der Potentialtabelle (Tab. 11) vorgegebene (S:00035135 B.E., Zn:00028493 B.E.). Da das Potential mit wachsendem r nicht mehr für jeden Schritt angegeben ist, wurde es linear interpoliert. Die Güte des Verfahrens konnte durch Vergleich einiger Radiallösungen mit tabulierten Wellenfunktionen [HE/SK] überprüft werden. Von Interesse für die weitere Rechnung sind nur $u_{j1}(q_j, E)$ und $u_{j1}^r(q_j, E)$, das durch Differenzenquotientenbildung ausgerechnet wurde. Diese Randwerte wurden für $l = 0, 1, \dots, 10$ und $E = -2,5; -2,45; \dots +6,0$ auf Magnetband gespeichert. Wegen der langsamen Oszillation von $u_{j1}(q_j, E)$ und $u_{j1}^r(q_j, E)$ in Abhängigkeit von E kann man für dazwischen liegende Energien linear interpolieren.

Wie man den Wellenfunktionen der Elektronen des freien Atoms ganz bestimmten Charakter (3d, 4s usw.) beimißt, so kann man es in einigen Fällen auch bei den Entwicklungs-APWs tun. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeits-Funktion der (3d)-Elektronen für ein freies Zinkatom z. B. liegt etwa auf $\frac{1}{4}Q_{\text{Zink}}$. Bei $r = Q_{\text{Zink}}$ ist die Funktion schon stark abgeklungen. Erhöht man die Energie nur noch etwas über den Eigenwert der (3d)-Funktion, von $E(3d) = -1,26$ ryd auf $E = -1,15$ ryd, so verschwindet $u_{\text{Zink}, l=2}(Q_{\text{Zink}}, E)$. $E = -1,15$ ryd wäre also die dem Eigenwertproblem der Zn-Kugel entsprechende (3d)-Eigenfunktion). In der Nähe dieser Energie ist $u_{\text{Zn}, 2}(Q_{\text{Zn}}, E)$ sehr klein, folglich hat nach (13; 12) die ebene Welle im allgemeinen sicher eine nur kleine Amplitude, $u_{\text{Zn}, 2}(\vec{r}, E)$ dagegen eine große. Die erste Variation des Energieerwartungswertes (35 B) in der Umgebung dieser Stelle wird also in vielen Fällen eine Lösung ergeben, die nahe dem (3d)-Eigenwert für das Kugellinnere liegt. Dann kann man sagen, die erhaltene Entwicklungs-APW habe überwiegend Zn-(3d)-Charakter. Je tiefer der durchsuchte Energiebereich liegt, je tiefer also die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Innern der Kugeln liegen, desto genauer behalten die Entwicklungs-APWs den Charakter der Elektronenfunktionen des freien Atoms.

Bei den äußeren Schalen und gar den angeregten Zuständen können die Eigenwerte für das freie Atom und die Eigenwerte für die Kugel schon weit auseinander liegen. Eine f o r m a l e Zuordnung ist aber weiterhin möglich. Liegt eine Lösung der Bedingung (35 B) "nahe" bei einer Energie, die ein $u_{j1}(Q_j, E)$ zu Null macht, so kann man grundsätzlich auch der betreffenden Entwicklungs-APW den entsprechenden Atomfunktions-Charakter zuordnen.

Verschwindet ein l-Anteil in (35 B) aus Symmetriegründen (Kap. III, f, γ), so kann diesem natürlich keinesfalls eine APW zugeordnet werden. Für $\vec{K} = 0$ haben alle Entwicklungs-APWs s-Charakter, da in (35 B) alle Summanden mit $l > 0$ wegfallen.

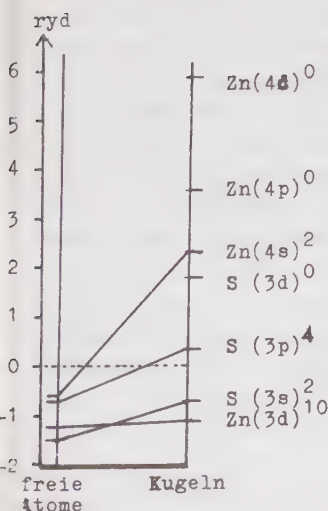
Die Energien der Rumpfstände im freien Zink- oder Schwefelatom liegen im Bereich von $-6,66$ ryd ($\text{Zn}(3p)^6$) bis hinab zu $-698,4$ ryd ($\text{Zn}(1s)^2$). Von Entwicklungs-APWs mit Energieparametern aus diesem Bereich braucht man keinen Beitrag zu den Wellenfunktionen um die verbotene Zone herum zu erwarten, die man

in einem Intervall oberhalb von -2 ryd suchen muß. Denn dort liegen die Energieniveaus der äußeren Elektronen der freien Atome. Anhand der Nullstellen der Radiallösungen $u_{jl}(Q_j, E)$ für die Kugeln findet man die entsprechenden Eigenwerte der Schrödingergleichung für die Kugeln, die in folgender Gegenüberstellung angegeben sind (Tab. 2).

Die beiden Termleitern unterscheiden sich schon stark. Es liegt sogar noch ein S-(3d)-Term bei $E = +1,82$ ryd dazwischen, der einem angeregten Zustand des freien Atoms entspricht (Abb. 5). Bei +3,57 ryd tritt der (4p)-Term des Zn auf. Dann folgt eine größere Lücke, oberhalb derer keine Entwicklungs-APWs mehr aufgesucht wurden. Der nächste Eigenwert für das Kugelproblem folgt bei +5,9 ryd (Zn(4d)). Der tiefste $l = 3$ -Term tritt erst bei 10 ryd auf (S(4f)).

Die zu berechnenden Energiebänder um die Bandlücke werden daher nur s-, p- und d-Charaktere (und Mischungen daraus) haben.

ε) Bei welchem Index die l -Summation in den vorstehenden Formeln abgebrochen werden soll, muß sich nach der Konvergenz der Summen richten. Da im betrachteten Energiebereich bis +6 ryd noch Pole von $\frac{1}{u_{jl}(Q_j, E)}$ für $l = 0, 1, 2, (3)$ liegen, müssen diese l



Eigenwerte in ryd		Charakter der APW mit $E \approx E'$ als Erwartungswert
Freies Atom E	Zink- bzw. Schwefel-Kugel E'	
-1,53	-0,71	S(3s) ²
-1,26	-1,15	Zn(3d) ¹⁰
-0,76	+0,35	S(3p) ⁴
-0,62	+2,32	Zn(4s) ²

Tabelle 2
Eigenwerte in den freien Atomen
und in den Kugeln

auf jeden Fall mitgenommen werden. Da bei höheren l weder $\frac{1}{u_{j1}(q_j, E)}$ noch $u_{j1}^{lr}(q_j, E)$ groß werden - die E-Abhängigkeit ist schwach, die Beiträge von der Größenordnung 1 - hängt die Konvergenz von Termen der Art $(2l+1) \cdot j_1(Kq_j) \cdot j_1(K'q_j)$ ab. Bei $l = 10$, $Kq_j < 5$ kann man aus Tabellenangaben [JA/EM] und aus der Beziehung $(2l+1) \cdot j_1^2(x) \leq 1$ abschätzen, daß der Ausdruck dem Betrage nach schon kleiner als $1/400$ ist. Mit höherem l strebt der Ausdruck sehr schnell gegen 0. Eine Summation bis $l = 10$ dürfte daher ausreichend sein. Burdick [BU] z. B. benutzte in seiner Bandstrukturberechnung für Kupfer nur Glieder mit $l = 0, 1, \dots, 4$. Zur Berechnung der sphärischen Besselfunktionen wurde die Rekursionsformel

$$j_{l+1}(z) = -j_{l-1}(z) + \frac{2l-1}{z} j_l(z) \text{ benutzt.}$$

Wenn im Widerspruch zur Formel $\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot j_l^2(z) = 1$ diese Summe bei einem $l = l'$ aufgrund der Rechenungenauigkeit des Computers (IBM 7090) > 1 war, wurde die Rekursion und die l -Summationen bei l' abgebrochen.

b) Zur Berechnung der Energieeigenwerte

Folgende Rechenschritte sind auszuführen:

- 1.) Nach Auswahl einer Darstellung, Eingabe eines Satzes von $\vec{K}$ -Vektoren und der zugehörigen Symmetriekoeffizienten sind die Nullstellen der durch (35 B) gegebenen Gleichung zu suchen, um die Entwicklungs-APWs zu finden, die dem Extremalprinzip (23) genügen. Im Bereich von $-1,5$ ryd bis $+6$ ryd sind es je nach Darstellung drei bis sieben für jeden Satz von $\vec{K}$ -Vektoren (Kap. III, f, γ). (S. FORTRAN-Programm-Beschreibung)
- 2.) Mit den gefundenen APWs sind die Matrixelemente H_{ij} und S_{ij} zu berechnen (43; 44). (S. FORTRAN-Programm, Kap. V)
- 3.) Die Lösungen λ_n der Gleichung $|H_{ij} - \lambda S_{ij}| = 0$ sind zu bestimmen. Dieser Teil der Rechnung wurde mit einem Share-Programm [CL DET 2] des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt bewältigt. Die Determinante wurde meistens für $\lambda = -1,7, \dots, +0,12$ bei $\Delta\lambda = 0,035$ berechnet, nach einem Nulldurchgang der Determinante wurde die Nullstelle linear interpoliert und der Eigenvektor für den genäherten Eigenwert von der Rechenmaschine ausgegeben.

Dadurch ist im Grunde die Eigenfunktion bestimmt; der eigentliche Sinn ist jedoch, diejenigen Entwicklungs-APWs herauszufinden, die die Hauptbeiträge zur Eigenfunktion liefern und damit den Charakter des Energieniveaus festzustellen (z. B. vorwiegend $\text{Zn}(3d)$). Die S_{ii} sind auf 1 normiert; da jedoch die APWs untereinander im allgemeinen nicht orthogonal sind, läßt sich nur ein grober Überblick über den Charakter eines Niveaus bzw. eines ganzen Bandes gewinnen. Trotz der Nicht-Orthogonalität der APWs ist der Eigenvektor $\vec{v}$ der besseren Übersicht halber auf 1 normiert ($|\vec{v}| = 1$).

Rechnungen und Auswertungen brachten verschiedene Schwierigkeiten mit sich. Zuerst wurde festgestellt, daß bei Rechnungen mit etwa 30 APWs oder mehr die Determinante $|H_{ij} - \lambda S_{ij}|$ identisch in λ verschwanden, da die IBM 7090 Zahlen $\lesssim 10^{-38}$ als Null behandelt. Die Matrixelemente H_{ij} , S_{ij} sind dem Betrage nach maximal ungefähr 1. Die Erfahrung läßt auf starke lineare Abhängigkeit der APWs schließen. Multiplikation aller Matrixelemente mit einem konstanten Faktor hätte das Nullwerden verhindern können. Jedoch wären die Nullstellen der Determinante bei fast genauer Proportionalität zweier oder mehrerer Zeilen überwiegend von Zufällen abhängig gewesen. Daraufhin wurden APWs, die mit einer im Ansatz eher auftretenden APW mehr als zu 90 % überlappten ($|S_{ij}|^2 > 0,9$), aus der Rechnung ausgeschlossen. Es ist verständlich, daß große Überlappe zwischen APWs mit fast gleichen Energieparametern bestehen. Sie treten in den durchgeführten Rechnungen dann auf, wenn die Parameter E' , E'' beider APWs der Nullstelle einer Kugel-Radiallösung $u_{jl}(Q_j, E)$ sehr nahe kommen; dann werden die APWs nämlich fast allein durch die Funktionen $u_{jl}(\vec{r}, E')$, $u_{jl}(\vec{r}, E'')$ bestimmt, während die ebenen Wellen nur sehr flach sind (8b). Daher sind die APWs fast gleich, und die Überlappung ist maximal.

Die Rechnung mit Determinanten vom Grade 40 oder größeren Determinanten führte trotz des Ausscheidens stark überlappender APWs noch häufig zu Werten unter 10^{-38} . Dies wurde schließlich durch Multiplikation aller Matrixelemente $H_{ij} - \lambda S_{ij}$ mit einem geeigneten Faktor vermieden.

Im Bestreben, den rechnerischen Aufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurden anfangs nur 25 bis 44 APWs in den Ansatz für

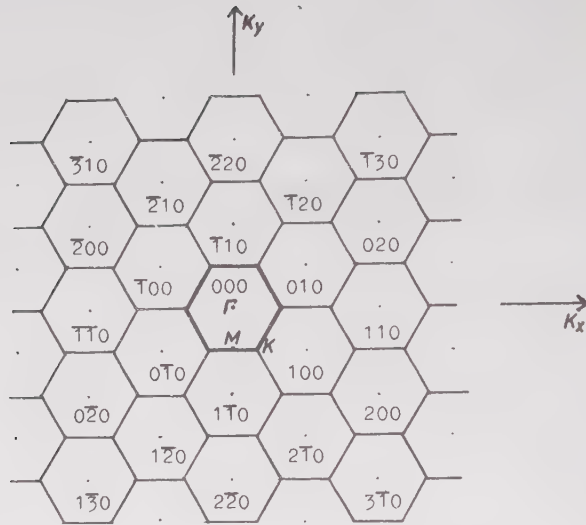


Abb. 6

Schnitt der K_x - K_y -Ebene mit dem reziproken Gitter. Die Mittelpunkte der Brillouinzonen sind in $\vec{t}$ -Koordinaten angegeben.

$$\vec{k} = \vec{t} \times 2\pi \begin{pmatrix} 1/a & -1/\sqrt{3}a & 0 \\ 1/a & 1/\sqrt{3}a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}$$

eine Wellenfunktion auf der Achse Δ aufgenommen, von denen noch etwa $1/5$ bis $1/4$ wegen großer Überlappintegrale ausgesondert wurden. Der Umfang dieses Ansatzes entspricht der Berücksichtigung von äquivalenten $\vec{K}$ -Vektoren der 23 innersten Brillouinzone (5 bis 7 $\vec{K}$ -Vektor-Sätze). Jede Brillouinzone ist hier um einen der reziproken Gittervektoren zentriert zu denken (Abb. 6). Nach Lösung der Säkulargleichung ist die Lage der Bandlücke nach folgenden Überlegungen zu ermitteln:

Die angesetzten APWs haben Energieerwartungswerte aus dem Bereich $-1,5$ ryd.... $+5,5$ ryd, ebendem Energiebereich, in dem nach Abschnitt IV a, δ) und Abb. 5 die vom Schwefel her kommenden (3s)-, (3p)- und (3d)-Terme und die vom Zink stammenden (3d)-, (4s)- und (4p)-Terme des Wurtzitkristalls zu erwarten sind. Bei den freien Atomen ist die Elektronenkonfiguration dieser äußeren Schalen für Zink: $(3d)^{10}(4s)^2(4p)^0$ und für Schwefel $(3s)^2(3p)^4(3d)^0$. Besetzbar sind bis zur verbotenen Zone demnach 18 Zustände bei einem Zink- und einem Schwefelatome in der Einheitszelle, das heißt 36 Zustände wegen der tatsächlich vorhandenen vier Atome pro Einheitszelle. Ohne Berücksichtigung des Elektronenspins faßt jedes Band jedoch zwei Elektronen, also hat man vom untersten berechneten Valenzband an 18 Terme bis zur Lücke abzuzählen.

Die ersten Ergebnisse waren als unzuverlässig zu betrachten. Die Terme hingen in unverständlicher Weise vom probeweise veränderten Außenpotential V_0 ab, die erhaltene Struktur war mit theoretischen Überlegungen nicht in Einklang zu bringen, die Bandlücke war zu schmal oder ging verloren. Offenbar traten zu viele Terme auf. Das alles mußte auf einen noch zu schlechten Ansatz zurückgeführt werden.

Bei Erhöhung der Entwicklungsfunktionenzahl auf 50, wovon etwa 40 wirklich in die Determinante eingingen, ergab sich durch Rechnungen in den Punkten Γ und A eine etwas bessere Übersicht über die zu erwartende Bandstruktur, wenn auch die Anzahl der Bänder in Γ und A in größeren Energieintervallen verschiedentlich nicht übereinstimmte. In diesem Zwischenstadium wurde in Γ und A untersucht, ob sich beim Zurückverfolgen der Ergebnisse bei abnehmender Zahl von Entwicklungs-APWs eine Konvergenz erkennen ließ. So wurden die Eigenwerte nicht nur bei maximaler

Anzahl der $\vec{K}$ -Sätze berechnet, sondern auch bei schrittweisem Wegfall von 1 bis 3 Sätzen von $\vec{K}$ -Vektoren, angefangen beim Satz mit dem größten $|\vec{K}|$. Der Konvergenztest ergab für die meisten Terme eine Konvergenz im Sinn eines Absinkens der Energie mit wachsender Zahl von APWs, wie erwartet. Für die unter -1 ryd liegenden tiefen Valenzbänder kann man eine Ungenauigkeit des späteren Endergebnisses auf 1/50 ryd grob abschätzen, für höhere Bänder mit Eigenwerten bis zu 0,1 ryd eine zwei- bis dreimal so große Ungenauigkeit. Da die Bänder bei größerem Rechenaufwand tiefer rutschen würden, ist die relative Lage, auf die es ja ankommt, mit kleineren Fehlern behaftet.

Die Anzahl der in den Ansatz gesteckten APWs ist aber nicht das einzige Kriterium für die Güte eines berechneten Eigenwertes. Eine wesentliche Rolle muß dabei die Anzahl der äquivalenten $\vec{K}$ -Vektoren aus verschiedenen Brillouinzonen spielen, die als Wellenvektoren in den ebenen Wellen und allgemeiner als Parameter in den APWs auftreten, denn es ist zumindest für die Leitungsbänder wichtig, wie weit die Entwicklung nach ebenen Wellen im Außenraum getrieben wird.

Während für einen Punkt der Achse Δ bis zu sechs $\vec{K}$ -Vektoren einen Satz bilden und zu einem Satz höchstens sieben Entwicklungs-APWs (s. IV b, 1.) ausgesucht werden, gibt es für einen allgemeinen Punkt der Brillouinzone nur Sätze aus je einem $\vec{K}$ -Vektor. Da man in der Maximalzahl von Entwicklungs-APWs aus rechentechnischen Gründen eingeschränkt ist, kann man somit an Punkten niedriger Symmetrie weniger $\vec{K}$ -Vektoren berücksichtigen als an Punkten hoher Symmetrie. Die Konvergenz-Abschätzung muß also für niedersymmetrische Darstellungen ungünstiger ausfallen als oben angegeben. Diese Tatsache legt es nahe, die Bandstruktur zunächst nur für Punkte mit vielen Symmetrien auszurechnen (etwa Achse Δ , Achse P), um keine falschen Relationen zu erhalten. Weiter folgert man, daß man bei Bandstrukturberechnungen für Stoffe geringer Symmetrie einen größeren Rechenaufwand benötigt als bei hochsymmetrischen Strukturen, um Ergebnisse gleicher Qualität zu erzielen.

Eine andere Erfahrung aus dem Konvergenztest ist die starke Veränderung einiger Terme mit zunehmender Zahl von APWs, Zusammenlaufen mit anderen Termen und plötzliches Auftauchen oder Ver-

schwinden bei einem Konvergenzschritt. Solche offenbar falschen Ergebnisse können, wie die Erfahrung lehrt, aus dem noch nicht genügend guten Ansatz resultieren oder auch auf zufällig ungeschickte Auswahl der Entwicklungs-APWs zurückzuführen sein, die z. B. dann vorliegen könnte, wenn zwei APWs von zueinander im Vorzeichen entgegengesetzten K-Sätzen sich stark überlappen, eine von beiden deshalb ausscheidet und sich dadurch ein "unsymmetrischer" Ansatz für die Wellenfunktion ergibt.

Eine genauere Untersuchung erübrigte sich, da bei den endgültigen Rechnungen mit 60 Ansatz-APWs, von denen 40 bis 50 zur Determinante beitrugen, unbrauchbare Lösungen nur noch so selten auftraten, daß sie anhand von Lösungen an benachbarten Punkten des K-Raums erkannt und eliminiert werden konnten.

Bei 60 APWs im Ansatz für Punkte der Δ - und P-Achse werden je nach Darstellung rund 30 bis 75 der inneren 80 Brillouinzonen berücksichtigt. Die Berechnung der Matricelemente dauert etwa 1/4 Stunde je Darstellung und Punkt, für eine einzige Determinante werden ungefähr 6 bis 7 Sekunden benötigt.

c) Ergebnisse der Bandstrukturberechnung

Die Rechnungen wurden für die beiden Achsen mit den höchsten Symmetrien ausgeführt: Δ mit allen 12 Symmetrieelementen und P mit 6 Symmetrieelementen. Die Bandverläufe für die Punkte der zwischen Δ und P liegenden Fläche B wurden nicht berechnet, da sie nur zwei Symmetrieelemente hat. Aufgrund der Verträglichkeitsbeziehungen zwischen den Darstellungen zu B und Δ sowie B und P kann der ungefähre Bandverlauf auch für die Fläche B ermittelt werden. In der Abb. 8 ist die Struktur längs der Linien S und T angegeben. Von Nutzen ist dabei auch die Kenntnis der Entartung von S_1 - und S_2 -Bändern und der gruppentheoretischen Forderung, daß alle S- und T-Bänder mit verschwindenden Gradienten in Δ und P einmünden müssen außer den in einem K_3 -Term mit entgegengesetzt gleichen Gradienten zusammenlaufenden T_1 - und T_2 -Bändern [LI]. Durch Zeitumkehrsymmetrie entartet sind auch A_1 mit A_3 , A_5 mit A_6 und H_1 mit H_2 (Tab. 8).

Bänder vom Typ Δ_2 und Δ_4 treten im untersuchten Energieintervall nicht auf; das ist schon nach dem Modell der freien Elektronen zu erwarten, wo das niedrigste Δ_4 -Niveau erst bei

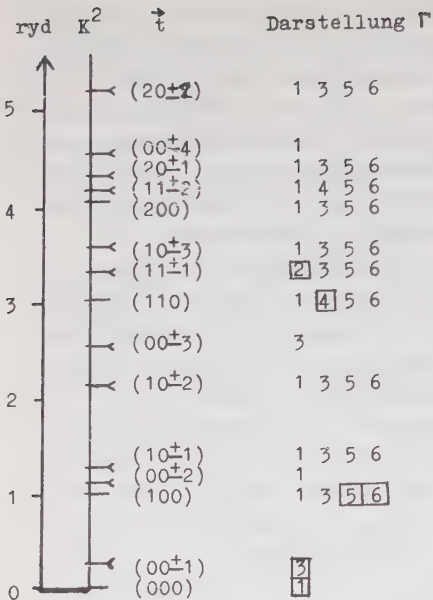


Abb. 7

Termfolge in Γ beim Modell freier Elektronen.

$$\vec{K} = \vec{t} \times 2\pi \begin{pmatrix} 1/a & -1/\sqrt{3}a & 0 \\ 1/a & 1/\sqrt{3}a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}$$

Hervorgehoben sind die untersten Terme jeder Darstellung.

$E_0 = K^2 = 3,04$ ryd, das niedrigste Δ_2 -Niveau noch höher liegt (Abb. 7). Im übrigen haben nach einer Proberechnung die APWs zu den Darstellungen Δ_2 und Δ_4 offenbar keine Drehimpuls-Anteile mit $l = 0, 1$ und 2 , was auch auf eine Lage der entsprechenden Terme hoch im Leitungsband schließen läßt.

Nach den Eigenvektoren kann man die Bänder ungefähr so charakterisieren: Die untersten Valenzbänder (Γ_1, Γ_3) haben vorwiegend s-Charakter ($S(3s)$, auch $Zn(4s)$). Die folgenden Valenzbänder ($2 \times \Gamma_5, 2 \times \Gamma_6, \Gamma_1, \Gamma_3$) sind die zehn $Zn-(3d)$ -Terme. Γ_3 hat einen merklichen $S-(3s)$ -Anteil. Bei den oberen Valenzbändern ist Γ_3 hauptsächlich durch $S-(3s)$ -Beiträge gekennzeichnet, Γ_1 durch $Zn-(4s)$. Auch $S-(3p)$ -Anteile sind beigemischt. A_5/A_6 sowie das oberste H_3 -Valenzband weisen wieder starken $Zn-(3d)$ -Charakter auf, das nächsttiefere H_3 -Band ist jedoch wieder ein $S-(3s)$ -Term. Die unteren Leitungsbänder Γ_1 und Γ_3 haben verschiedene Beimischungen von Atomtermen. Bei Γ_1 ist der $S-(3p)$ -Anteil am stärksten vertreten, bei Γ_3 wird er noch von $S-(3s)$ -Termen

und Zn-(4s)-Termen übertroffen. Genauere Angaben sind nach dem in IV b, 3.) Erwähnten nicht sinnvoll.

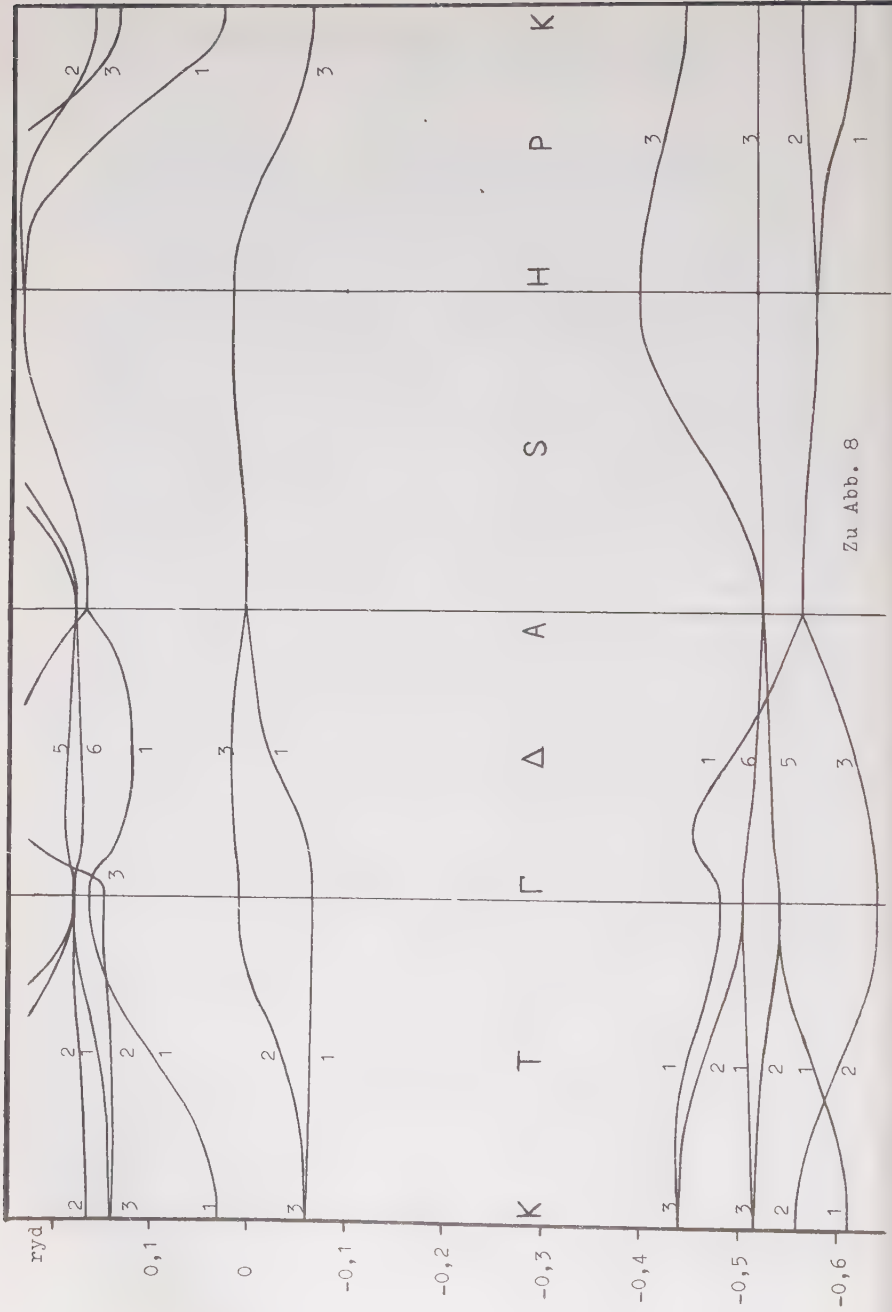
d) Vergleich mit theoretischen Arbeiten

Herman und Skillman [HE/SK 60] gaben schon 1960 für die Punkte Γ , A, K, H, M und L die nach der OPW-Methode vorläufig berechnete Bandstruktur für hexagonale Zinkblende bekannt. Der Ansatz für eine Wellenfunktion enthielt ungefähr 40 ebene Wellen. Die qualitative Übereinstimmung mit den APW-Rechnungen ist trotz einiger Abweichungen deutlich. Die Valenzbandkante wird in Γ von Γ_6 statt von Γ_1 (APW) gebildet. Ein H_3 -Band bildet wie bei den APW-Ergebnissen ein Valenzbandmaximum, jedoch liegt es ungefähr auf gleicher Höhe wie das Γ -Maximum. Die tieferen Valenzbänder H_1/H_2 und H_3 sind gegenüber den APW-Ergebnissen vertauscht. Im Leitungsband stellt man besonders bei K einen erheblichen Unterschied zur APW-Rechnung fest. Ein Minimum wird von K_2 gebildet, das nach der APW-Rechnung viel höher liegt. Ein indirektes Bandlückenminimum von nur 1,35 eV liegt zwischen M_4 (Val.) und Γ_1 (Leit.), das direkte Gap in Γ ist auch nur ≈ 2 eV breit, also beträchtlich kleiner als der experimentelle Wert ($\approx 3,8$ eV) und der nach der APW-Methode erhaltene unangepaßte und zu große Wert.

Die OPW-Ergebnisse können nicht als sehr sicher angesehen werden, da sie nach Angaben von Herman und Skillman stark von der als Parameter benutzten Rumpfniveaushiftung ("core level shift") abhängen. So erhielten die Autoren bei einer Veränderung der Verschiebung um $\approx -1,3$ ryd die Valenzbandkante bei H_3 in Übereinstimmung mit den APW-Ergebnissen, während nun M_4 noch unter Γ_6 sank. Die Leitungsbandkante wurde von L_1/L_3 gebildet. Das verbottene Band blieb jedoch $\approx 1,35$ eV breit.

Die vorhandenen Hinweise auf die vielleicht exponierte Lage von M- und L-Bändern sollten bei ausführlicheren Rechnungen auf jeden Fall berücksichtigt werden.

Um den in Kapitel II angekündigten Vergleich der Bandstrukturen von Zinkblende und Wurtzit längs der Achsen $\Delta = \Gamma L$ (Zinkblende) und $\Delta = \Gamma A \Gamma'$ (Wurtzit, s. Abb. 4) vorzunehmen, muß man wissen, wie die Darstellungen Δ und Δ einander entsprechen. Dies ist leicht möglich durch Vergleich der Charaktertafeln bei denjenigen Punktgruppenoperationen, die beiden Achsen gemeinsam sind. Es



Zu Abb. 8

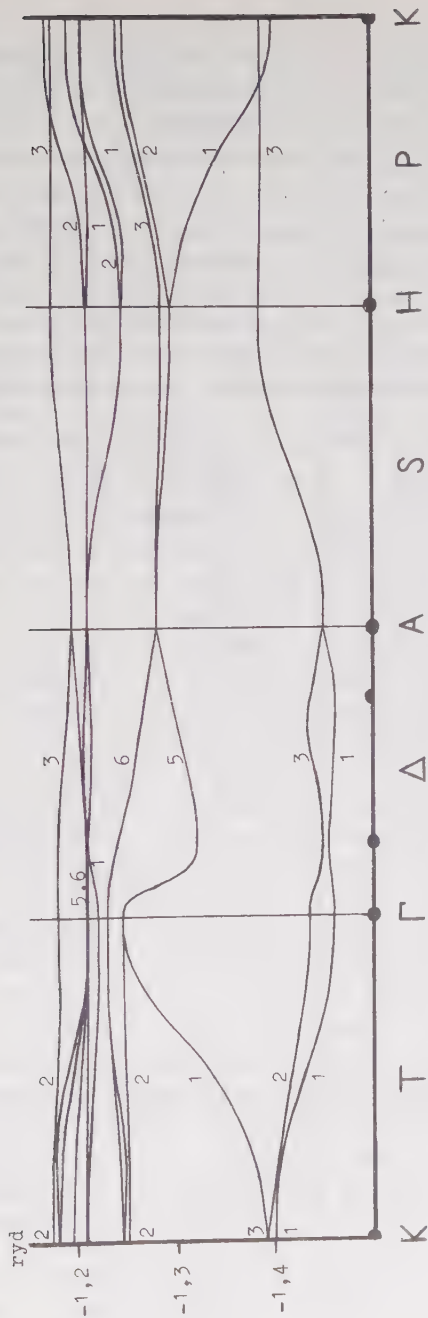


Abb. 8 Bandstruktur der hexagonalen Zinkblende

nach Berechnungen in $\Gamma, \Delta(\frac{1}{4}), \Delta(\frac{3}{4}) (\Delta_3)$,

A, K und H.

Die Ziffern sind Bandindizes; auf S sind S_1 und S_2 miteinander entartet.

sind außer der Einheitsoperation die dreizähligen Drehungen um die Achsen und die drei mit $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ bezeichneten Spiegelungen (Abb. 3). Man sieht sofort die Entsprechungen

$$\Lambda_1 - \Delta_1, \Delta_3 \quad \Lambda_2 - \Delta_2, \Delta_4 \quad \Lambda_3(2\text{-dim.}) - \Delta_5, \Delta_6 \text{ (je 2-dim.)}.$$

Daß jeder Darstellung Λ zwei Darstellungen für die Wurtzitstruktur entsprechen, ist wegen des Verhältnisses 2:1 der Atomanzahlen in den Einheitszellen verständlich. Man kann sich die Bänder vom Typ Δ aus den Λ -Bändern durch Störung des Zinkblendepotentials mittels eines Potentials $V' = V(\text{Wurtzit}) - V(\text{Zinkblende})$ entstanden denken (Kristallfelddaufspaltung). Da dieses Störpotential als klein angenommen werden kann, sollte auch der Unterschied

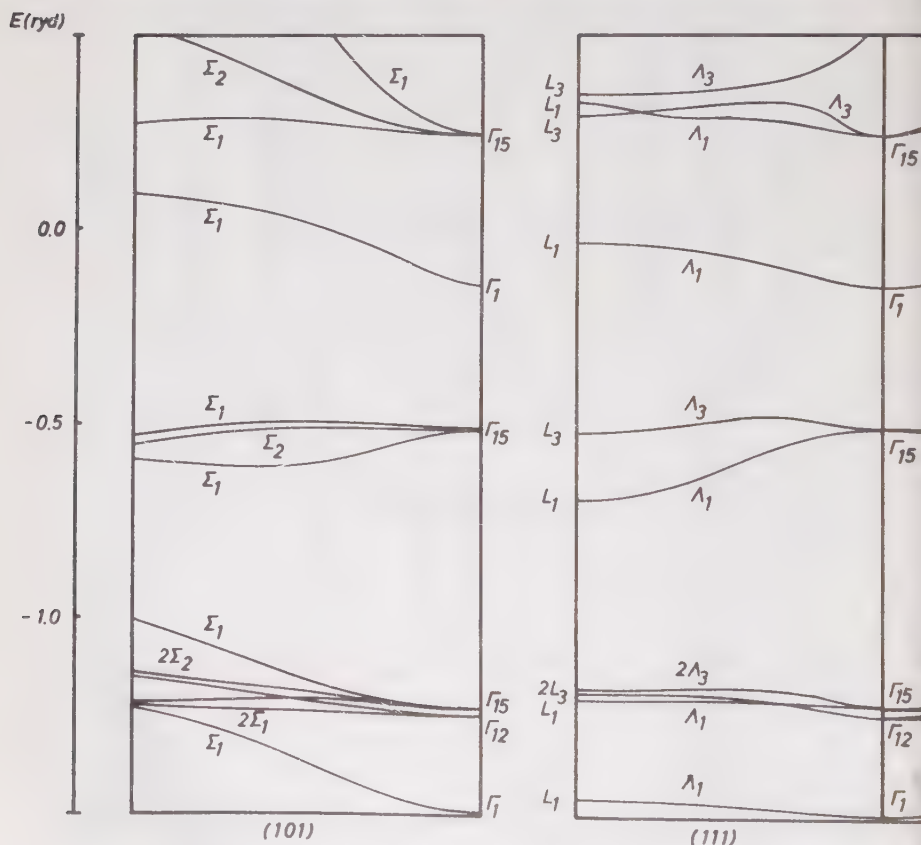


Abb. 9 Bandstruktur der kubischen Zinkblende längs Λ und Σ [RÖ]

zwischen Λ - und Δ -Bändern sowie die Gesamtverschiebung in der Energieskala gering sein. Dies ist auch der Fall, wenn man bedenkt, daß den Darstellungen Γ_1 , Γ_{12} und Γ_{15} (kub.) genau genommen nur die Darstellungen Γ_1 , Γ_6 und $\Gamma_6 + \Gamma_1$ (hex.) entsprechen, während zu den Darstellungen L_1 und L_3 (kub.) gemäß Abb. 4 die Darstellungen von Γ' (hex.) Γ_3 und Γ_5 passen [CA/HA]. Auf diese Weise entspricht

$$\begin{array}{ccc} \text{ein Bandverlauf } \Gamma_{15} \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_3 - L_3 \\ \Lambda_1 - L_1 \end{array} \right. & \text{einem Verlauf} & \begin{array}{l} \Gamma_6 - \Delta_6 - A_6 / A_5^{(i)} - \Delta_5^{(i)} - \Gamma_5^{(i)} \\ \Gamma_1 - \Delta_1 - A_1 / A_3^{(i)} - \Delta_3^{(i)} - \Gamma_3^{(i)} \end{array} \\ & & \begin{array}{cc} (\text{kub., Abb. 9}) & (\text{hex., Abb. 8}) \end{array} \end{array}$$

Die verglichenen Bänder sind einander sehr ähnlich. Derartige Analogiebetrachtungen lassen sich bei anderen Bändern der beiden Strukturen nur noch mit großen Schwierigkeiten anstellen und führen zu keinen eindeutigen Ergebnissen [BI]. Auf eine Beziehung zwischen L(kub.) und M(hex.) wird in Abschnitt e) aus aktuellem Anlaß noch eingegangen.

Die erwarteten Entsprechungen bezüglich der Λ - und Δ -Bänder findet man beim Vergleich mit Rößlers Ergebnissen [RÖ] auch sonst bestätigt (Abb. 9). Jedem Band vom Typ Λ stehen die entsprechenden beiden vom Typ Δ gegenüber. Der Abstand zwischen den beiden tiefsten Gruppen von Valenzbändern kommt auch beim Wurtzit klar heraus, gemeinsam ist auch ein zu den (3d)-Bändern hochlaufendes Band, allerdings nicht auf den vergleichbaren Achsen, sondern längs Σ (Zinkblende) beziehungsweise P und T (Wurtzit). Die (3d)-Bänder sind jeweils verhältnismäßig flach und dicht benachbart. Die Strukturen der obersten Valenzbänder zeigen geringe Abweichungen voneinander: Δ_1 liegt infolge der Kristallfeldaufspaltung (deutlich in Γ) längs eines Teils der Achse höher als Δ_6 . Ein Maximum haben beide Strukturen auf der *Achse*, die betreffenden Bänder entsprechen sich aber nicht. Die Leitungsbänder sind in Reihenfolge und Verlauf gut vergleichbar.

Ein weiterer Vergleich mit einer von Cardona und Harbeke [CA/HA] gegebenen Bandstruktur-Skizze zu CdS längs der Achse Δ sei angeschlossen (Abb. 10). Hier werden die d-Bänder als tiefste Valenzbänder vermutet. Die obersten Valenzbänder der verglichenen Stoffe verlaufen recht ähnlich. Γ_5 und Γ_1 (nach der hier benutzten Nomenklatur: Γ_6 und Γ_1) sind zufällig entartet. Die Leitungsbänder stimmen noch im großen und ganzen überein.

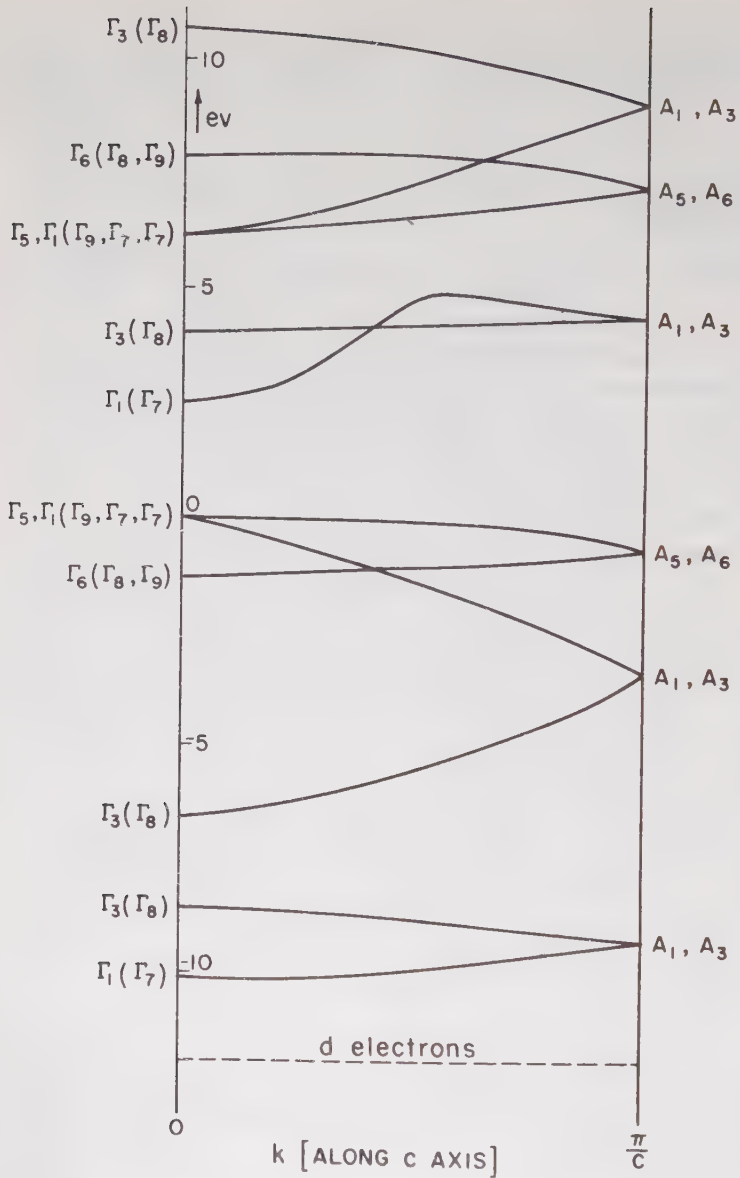


Abb. 10 Bandstruktur von CdS längs der Achse Δ .

Nach den Berechnungen erhält man bei Annahme parabolischen Bandverlaufs für die effektiven Massen an der Valenz- und der Leitungsbandkante Werte, die größenordnungsmäßig mit denen übereinstimmen, die Cardona [CA] mit Kp-Rechnungen (bei Spinberücksichtigung) erzielte. Für das Valenzband Δ_1 findet man ohne und mit Beachtung des Δ -Maximums $0,2 < m^* < 0,9$ (Cardona : 0,55 und 0,85 ; Angaben in Elektronen-bezw. Löchermassen). Für die effektive Masse in Γ_6 findet man einen Wert über 1,5 , während Cardonas Angaben für die verschiedenen Polarisationsrichtungen zwischen 0,32 und 1,9 liegen, im Mittel bei 1. Für m^* des Leitungsbandes Γ_1 ergibt sich grob 0,6 , nach Cardona 0,39.

e) Vergleich mit experimentellen Daten

Zum Vergleich der theoretisch möglichen Interbandübergänge mit gemessenen, aber nicht immer sicher zugeordneten Übergängen werden Reflexionsmessungen an kubischem und hexagonalem ZnS von Cardona und Harbeke [CA/HA] herangezogen. Für den Energiebereich bis ≈ 6 eV liegen auch neueste Messungen an besserem Material von Baars [BA] vor.

Für Reflexionsmaxima liefernde direkte Übergänge kommen zunächst alle Stellen in Betracht, an denen bei konstantem Wellenvektor die Energiebandgradienten in Valenz- und Leitungsband gleich sind, das heißt in der Regel Bandabstandminima und -maxima. Ein Teil der Übergänge erweist sich dabei als durch die Auswahlregeln verboten. Trotzdem erhält man noch eine sehr große Anzahl möglicher Interbandübergänge. Auf den Achsen Δ und P sind es ungefähr drei Dutzend im Energiebereich von 4,5...11 eV. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltungen wären es erheblich mehr. Den Messungen zufolge, die natürlich Spin-Bahn-Wechselwirkungseffekte erfassen, treten aber nur einige wenige Übergänge in Erscheinung. Die übrigen sind unmeßbar schwach oder ergeben sich eventuell nur aus einem unrichtig berechneten Bandverlauf. Einen Teil der Übergänge kann man schon nach theoretischen Überlegungen als schwach aussondern. So werden Übergänge zwischen Δ -Bändern (Δ_1, Δ_6) und Δ' -Bändern (Δ_3, Δ_5) wahrscheinlich unmeßbar sein, da sie in der kubischen Zinkblende Übergängen von Γ nach L (oder benachbart) entsprechen würden [CA]. Hierunter fällt der erlaubte $\Delta_5 - \Delta_6$ -Übergang. Bei Wurtzit sind im Spinfall immer sowohl Übergänge für senkrecht als auch für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht

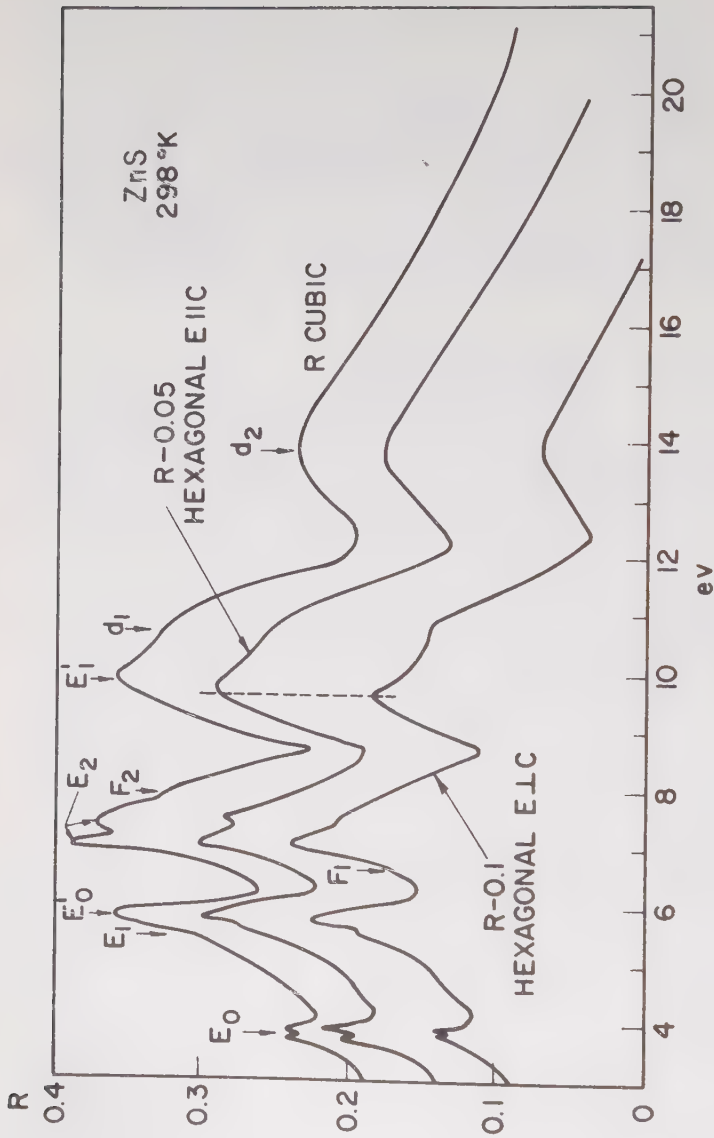


Abb. 11 Reflexionsmessungen von Cardona und Harbeke an kubischem und hexagonalem ZnS

erlaubt, sofern im spinlosen Fall überhaupt ein Übergang erlaubt ist. Ist dies zum Beispiel der Übergang für parallel polarisiertes Licht, so wird auch bei Spinberücksichtigung nur dieser stärker hervortreten, da der Übergang für senkrecht polarisiertes Licht dann nur proportional einem Übergangsmatrixelement zweiter Ordnung ist, was sich etwa aus der Kp-Störungsrechnung ergibt. Ist im spinlosen Fall kein Übergang erlaubt, so wird er im allgemeinen im Spinfall aus dem genannten Grund nur schwach sein. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt nach den Messungen bis zu $\approx 0,1$ eV. So werden im folgenden bis auf Ausnahmen nur spinlose Übergänge berücksichtigt. Übergangsmatrixelemente auszurechnen ist wegen der Unkenntnis von Wellenfunktionen und Zustandsdichten noch völlig unmöglich.

In der Diskussion werden für die Reflexionsspitzen die Bezeich-

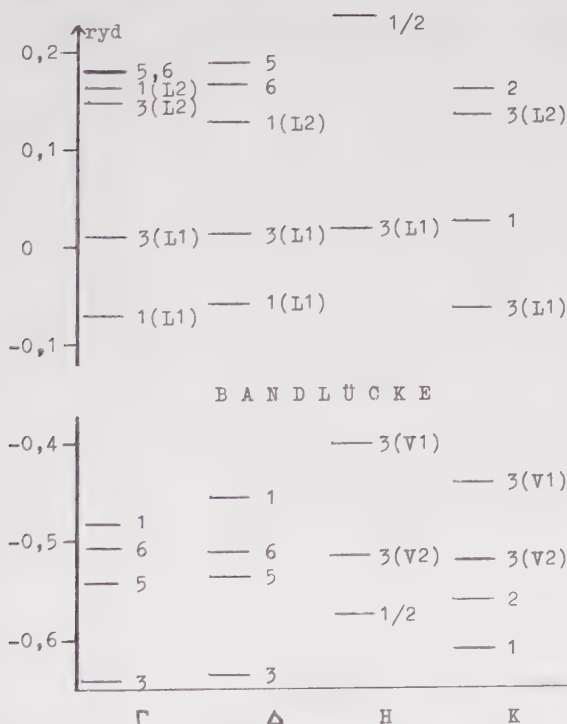


Abb. 12 Zur Bandstruktur : Bezeichnung der Bänder (Schematische Darstellung)

nungen von Cardona und Harbeke [CA/HA] benutzt (Abb. 11), die Bänder werden wie in Abb. 12 bezeichnet.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Meßergebnisse an kubischem und hexagonalem ZnS wird man nach Möglichkeit die Reflexionsspitzen als Übergänge zwischen entsprechenden Bändern zu interpretieren haben. Dies gelingt nach den vorangehenden Ausführungen natürlich nur längs Λ und Δ (und gelegentlich im M).

Die Rechnungen ergeben ein indirektes Gap zwischen $H_3(V1)$ und $\Gamma_1(L1)$ von 4,5 eV. Die Messungen und die Ergebnisse von Rößler lassen dieses Resultat als nicht sehr wahrscheinlich erscheinen. Vielmehr dürfte der Term $H_3(V1)$ zu hoch liegen. Dafür spricht auch, daß ein Übergang $H_3(V1)-H_1$ offenbar nicht die Reflexionsmaxima E_0 ausmacht. Diese sind den Übergängen $\Gamma_1 \xrightarrow{\parallel} \Gamma_1(L1)$ und $\Delta_1 \xrightarrow{\parallel} \Delta_1(L1)$ (mit Spin : $\Delta_7 \xrightarrow{\parallel} \Delta_7$) und $\Gamma_6 \xrightarrow{\perp} \Gamma_1(L1)$ (mit Spin $\Gamma_7 \xrightarrow{\perp} \Gamma_7$, $\Gamma_9 \xrightarrow{\perp} \Gamma_7$) zuzuordnen, was dem Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ für kubische Zinkblende entspricht. Die Aufspaltung von E_0 (um 0,07 eV) bei der kubischen Struktur muß auf die Spin-Bahn-Aufspaltung von Γ_{15} zurückgeführt werden. Beim hexagonalen ZnS kann dies der Grund für die Aufspaltung von E_0 (um 0,1 eV) sein ($\Gamma_6 \xrightarrow{SB} \Gamma_7, \Gamma_9$). Dann kann die Kristallfelddaufspaltung in Γ_6 und Γ_1 aber nur sehr gering sein, da nur zwei Spitzen gemessen werden. Die nach der Rechnung wegen des Δ -Überganges zu erwartenden drei E_0 -Spitzen könnten in zwei zusammenfallen, wenn das $\Gamma_7(\Gamma_1)$ -Minimum mit $\Gamma_7(\Gamma_6)$ und das $\Delta_7(\Delta_1)$ -Maximum ungefähr mit $\Gamma_9(\Gamma_6)$ auf gleicher Höhe lägen. Eine andere Möglichkeit zur Deutung der E_0 -Aufspaltung ist gegeben, wenn die Kristallfelddaufspaltung 0,1 eV ausmacht und die Spin-Bahn-Aufspaltung vergleichsweise klein ist. Der Δ_1 -Übergang findet dann entweder nur in Γ oder im Δ -Maximum statt, oder Γ_1 liegt unter Γ_6 ähnlich wie oben. Daß Γ_1 höher als Γ_6 liegt, wäre jedoch mit der Tatsache im Einklang, daß das hexagonale ZnS-Gitter in z-Richtung gedehnt ist, was eine schwächere Bindung des sich wie z transformierenden Valenzzustands Γ_1 bewirken könnte.

Wenn das Δ_1 -Maximum nicht vorhanden ist, kann man an der berechneten Bandfolge festhalten und die Spin-Bahn-Aufspaltung von Γ_6 als verantwortlich für die E_0 -Aufspaltung ansehen. $\Gamma_9(\Gamma_6)$ müßte dann etwa auf der Höhe von $\Gamma_7(\Gamma_1)$ liegen und $\Gamma_7(\Gamma_6)$ abgespalten etwas darunter. Von den beiden oberen Bändern ergibt

sich bei dieser Erklärung ein stärkerer Übergang mit senkrecht polarisierter Strahlung und ein schwächerer mit parallel polarisierter Strahlung, vom unteren Band sind ebenfalls mit beiden Polarisationsrichtungen Übergänge möglich. Bei geringer Abwandlung des berechneten Modells ist diese Interpretation eine gute Erklärung der Messungen von Baars [BA]. Die weiteren im betrachteten Energiebereich möglichen Übergänge $K_3(V1)-K_3(L1)$ und $H_3(V1)-H_3(L1)$ spielen offenbar keine Rolle. Freilich ist der berechnete Bandabstand von ungefähr 5,7 eV mangels Anpassung von V_0 etwa 50% zu groß (gemessen : $\approx 3,8$ eV [BA]), aber die qualitative Übereinstimmung von Messung und Rechnung ist trotz der verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten noch gut.

An den Stellen der Reflexionsmaxima E_1 und E'_0 hat Baars etwas abweichend von Cardona und Harbeke nur eine unstrukturierte Spitze bei der kubischen Zinkblende gemessen, einen deutlich um 0,33 eV aufgespaltenen Doppelgipfel bei hexagonalem ZnS für senkrechte Polarisation und eine einfache E'_0 -Spitze mit leicht angedeuteter E_1 -„Schulter“ für parallele Polarisation. Der E_1 -Übergang, bei kubischem ZnS L_3-L_1 oder $\Lambda_3-\Lambda_1$, ist bei hexagonaler Struktur gemäß der Zinkblende-Wurtzit-Analogie der $\Gamma_5-\Gamma_3(L1)$ - oder $\Delta_5-\Delta_3(L1)$ -Übergang, für den ohne Spin nur die senkrechte Polarisation erlaubt ist. Bei Spinberücksichtigung dürfte der $\Gamma_8(\Gamma_5)-\Gamma_8(\Gamma_3)$ -Übergang die E_1 -Schulter der Reflexionskurve für parallele Polarisation bewirken. Zum Γ -Übergang benachbarte, nur für senkrechte Polarisation erlaubte Übergänge $K_3(V2)-K_1$ und $K_1-K_3(L1)$ könnten ebenfalls zu E_1 beitragen.

Zu E'_0 gibt es nach Baars' Messungen kein Analogon bei der kubischen Struktur, oder es ist in der breiten Reflexionsspitze enthalten. Dies ist sogar nicht unwahrscheinlich. Die sechs L-Punkten der Brillouinzone des kubischen ZnS, die nicht Γ' -Punkten der doppelten Brillouinzone von Wurtzit entsprechen (Abb.4), gehen der Anschauung zufolge in Punkte längs U (oder F) der Brillouinzone von Wurtzit über. Da in M wegen der dort waagrecht einmündenden Bänder am ehesten Übergänge stattfinden, wird man also einem L-Übergang des kubischen ZnS einen Übergang in Γ (Γ') bei Wurtzit zuordnen und wahrscheinlich zusätzlich einen energetisch getrennten in M finden. Schon ohne Berechnung kann man sagen, daß allein wegen der Vielzahl der zu erwartenden

M-Bänder mit großer Wahrscheinlichkeit M-Übergänge im selben Energiebereich wie der $\Gamma_5-\Gamma_3(L1)$ -Übergang liegen. Rechnungen hierzu sind geplant. Andere Übergangsmöglichkeiten im E'_0 -Bereich sind $K_3(V1)-K_3(L2)$ und eventuell $\Delta_1-\Delta_1(L2)$. Die berechneten Übergänge liegen wieder ungefähr 1,7...1,9 eV zu hoch.

Für die Erklärung der Meßergebnisse F_1 und E_2 stehen viele Übergänge zur Verfügung, die zweifellos noch durch M-Übergänge vermehrt werden. Die schwache F_1 -Schulter wird nur bei senkrecht polarisiertem Licht gemessen und könnte daher auf den $K_3(V1)-K_2$ - oder vielleicht den $\Delta_1-\Delta_6$ -Übergang zurückzuführen sein. Es ist sicher nicht mehr sinnvoll, die E_2 -Aufspaltung erklären zu wollen. In diesem Bereich gibt es die Übergänge $\Gamma_1-\Gamma_1(L2)$, $\Gamma_3-\Gamma_3(L1)$, $\Gamma_6-\Gamma_6$ (oder in Δ), $\Gamma_1-\Gamma_6$, $\Gamma_6-\Gamma_1(L2)$ (evtl. auch in Δ), $\Gamma_5-\Gamma_3(L2)$, $H_3(V1)-H_2$, K_1-K_1 , $K_3(V2)-K_3(L2)$, $K_3(V2)-K_2$ und $K_2-K_3(L2)$. Die Übergänge $\Gamma_1-\Gamma_6$, $\Gamma_6-\Gamma_1$ und $\Gamma_6-\Gamma_6$ gehören jedoch wahrscheinlich schon zu E_1^1 und entsprechen dem $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ -Übergang der kubischen Struktur, der nach Rößlers Berechnungen das E_1^1 -Maximum verursachen könnte.

Für den Übergang E_1^1 kann man nach den Berechnungen noch $\Gamma_5 \xrightarrow{||} \Gamma_5$ finden (entsprechend L_3-L_3 (kub.) nach [CA/HA]). Der Übergang für senkrecht polarisiertes Licht könnte wieder zwischen entsprechenden M-Bändern stattfinden oder auch zwischen K_1 und $K_3(L2)$ sowie $H_3(V2)$ und H_2 . Für diese hohen Energien liegen nicht mehr genug berechnete Terme vor.

Das d_2 -Maximum bei ≈ 14 eV (Abb. 11) kann wieder klar den Übergängen von den tiefen 3d-Termen aus zugeordnet werden (berechnet > 15 eV).

V. Rechenprogramm

Das für die numerischen Berechnungen benutzte, hier abgedruckte FORTRAN-II-Programm enthält drei Teile:

- 1.) Die erste Variation zum Aussuchen geeigneter Ansatz-APWs (III e),
- 2.) die Berechnung der Matrixelemente S_{rs} und H_{rs} (III g) und
- 3.) die Berechnung der Säkulardeterminanten $|H_{rs} - \lambda S_{rs}|$ zum Finden der Energieeigenwerte.

Zu Anfang wird das Magnetband mit den Radiallösungen $u_{jl}(q_j, E)$ und deren Ableitungen $u'_{jl}(q_j, E)$ eingelesen (O(NE,LL), DQ(NE,LL)) (vgl. IV a, δ). Diese Werte wurden durch ein von Rößler [RÖ] geschriebenes Programm nach dem Noumerov-Verfahren ausgerechnet.

Im anschließenden Programmteil werden die Wellenvektoren der symmetrisierten APWs mit den zugehörigen Symmetriekoeffizienten $AO(K, M)$ der ersten Zeile einer Darstellung eingelesen, die Beiträge BEK(IE) gebildet und die Besselfunktionen $BES(L, IE, KO)$ der Argumente $|\vec{K}|q_j$ ($BEK(IE) \cdot RO(KO)$) für $l = 1, 2, \dots, 10$ berechnet.

Von Statement 231 bis 424 folgt die erste Variation. Eingelesen sind die Nullstellen $BAR(IB)$ der $u_{jl}(q_j, E)$, zwischen denen die Energieparameter der Ansatz-APWs liegen müssen. Zuerst wird für den $\vec{K}$ -Satz mit dem kleinsten $|\vec{K}|$ an den Stellen $R = GRU, 5 \cdot 10^{-5}$ ryd oberhalb des kleinsten BAR , und $R = GRO, 5 \cdot 10^{-5}$ ryd unterhalb des nächsthöheren BAR , der Ausdruck SLA ($SLA1, SLA2$) (35B) ausgerechnet und durch Multiplikation - zwischen Statement 63 und 70 - festgestellt, ob eine Nullstelle dazwischen liegt. Ist es nicht der Fall, so wird der nächste Bereich zwischen zwei BAR -Werten abgefragt. Gibt es eine Nullstelle, so wird das Intervall halbiert; dann wird nach demselben Verfahren die Nullstelle eingeschachtelt, nach einer gewissen Anzahl von Schritten wird linear interpoliert statt halbiert und die Prozedur abgebrochen, wenn das zuletzt erhaltene SLA eine durch die Erfahrung gegebene Genauigkeitsgrenze $GRNZ$ ($= 3.$) unterschreitet. Der auf mindestens 10^{-3} ryd genaue gefundene Energieparameter R wird als $E(M)$ ($M = 1, \dots \leq 60$), die $\widehat{APW}(E_m)$ kennzeichnend, gespeichert. Darauf wird der nächste Energiebereich abgesucht. Sind für einen Satz von $\vec{K}_1$ alle maximal 7 Energien gefunden, so wird der Satz mit dem nächstgrößeren $|\vec{K}|$ genommen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Parameter in den 10^{-4} ryd großen Bereich um ein

BAR(IB) fällt, ist gering (grob geschätzt $< 10^{-3}$). Geschieht es doch einmal, so kann man erwarten, daß ein anderer $\vec{K}$ -Satz eine sehr ähnliche APW liefert, da gerade in der Nähe von $u_{jl}(Q_j, E) = 0$ die APWs nur wenig von $|\vec{K}|$ abhängen. (Die ebene Welle verschwindet annähernd (8a).) NSTRN zählt die Sätze der $\vec{K}_1$ durch.

Der Programmteil von Statement 250 bis 242 dient der Berechnung der Matrixelemente. Die S_{rr} werden auf 1 normiert, dann müssen die H_{rr} gleich den Energieparametern E_r der $\widetilde{APW}(E_r)$ sein, was eine gute Kontrolle der Rechengenauigkeit gewährleistet. Ist $|S_{rs}|^2 > 0,9$ ($r > s$), so wird die $\widetilde{APW}(E_r)$ aus der Rechnung ausgeschlossen (Statement 243).

Anschließend werden Real- oder Imaginärteile von Matrixelementen, die dem Betrag nach kleiner als 10^{-4} sind, Null gleichgesetzt und $S_{rs} = S_{sr}^*$, $H_{rs} = H_{sr}^*$ ($r > s$) gesetzt.

Zur Ausrechnung der Säkulardeterminante wird das Unterprogramm HIL(A,N,DR,DI) aufgerufen, das bei gegebenem Grad N und nach Umspeicherung der Matrixelemente $H_{rs} - \lambda S_{rs}$ ($H(K_1, K_2) - \lambda E \cdot S(K_1, K_2)$) Realteil und Imaginärteil der Determinante (DR, DI) berechnet. DI wird natürlich nicht benötigt; $|DI/DR| \ll 1$, genau gerechnet = 0. Bei Vorliegen einer Nullstelle von DR, die man nach Abfrage (St. 621) und Interpolation (zwischen St. 623 und 626) ermittelt, wird auch der Eigenvektor V(II) ausgegeben. Weitere Einzelheiten wurden schon in Kapitel IV b, 3.) erwähnt.

Die eingelesene Größe NKON bestimmt, wieviel Konvergenzschritte für den Eigenwert mit fallendem $|\vec{K}|$ ausgeführt werden sollen. Durch NSATZ bestimmt man, wieviele Aufgaben hintereinander gerechnet werden sollen, ohne daß das Band immer neu eingelesen werden muß.

Das Programm für eindimensionale Darstellungen unterscheidet sich geringfügig vom abgedruckten: Im APW-Suchprogramm (1. Teil) braucht die Schleife 1401 nicht ausgeführt zu werden, in dem Teil, in dem die Matrixelemente berechnet werden, fehlt die Schleife 240. Beide Vereinfachungen beruhen darauf, daß man es mit der Berechnung von Ausdrücken der Art

$$\sum_{nn'} (c_n \widetilde{APW}(\vec{K}_n) | M | c_{n'} \widetilde{APW}(\vec{K}_{n'}))$$

für Basen e i n d i m e n s i o n a l e r Darstellungen zu tun hat, wobei M ein Operator und $\widetilde{APW}(\vec{K}_n)$ nicht symmetrisierte

APWs sind. Bei festgehaltenem n und Summation über alle n' ergebe sich ein Wert M_n . Dann ergibt sich der gleiche Wert auch für ein anderes festes n , was man aus den Transformationseigenschaften der eindimensionalen Darstellungen ohne Schwierigkeiten ersieht. Es genügt also, den einen Index festzuhalten und M_n mit einem Faktor (IKI, hinter St. 209) zu multiplizieren.

Die Zeit für die Ausrechnung der Matrixelemente beträgt nach Erfahrung $t_M \approx (3,5 \dots 4) \cdot 10^{-3} N^2$ min, für die Berechnung einer Determinante $t_D \approx (1,5 \dots 2) \cdot 10^{-3} N^2$ sek.

Die Bandberechnungen mit der APW-Methode an hexagonalem Zinksulfid haben gezeigt, daß bei einigem Aufwand qualitativ befriedigende Ergebnisse erzielt werden können. Durch geeignete Wahl von Parametern, wie man sie im konstanten Potential V_0 des Außenraums und in den Radien der kugelförmigen Atomumgebungen hat, durch Hinzunahme von Korrekturtermen des Hamiltonoperators und durch Verbesserung des Kristallpotentialansatzes und schließlich der Rechenpraxis wird man sicher auch zu quantitativ guten Resultaten gelangen, allerdings unter erheblichem Zeitaufwand. Die hier schon unter leider notwendigem Verzicht auf Optimalisierung gewonnenen Ergebnisse lassen jedenfalls die Methode als auch für weniger symmetrische Stoffe grundsätzlich brauchbar und, da sie in mancher Beziehung unschwer verbesserungsfähig ist, auch als verbesserungswert erscheinen.

Mein abschließender Dank gebührt in besonderem Maß Herrn Professor Dr. O. Madelung für seine förderliche Anteilnahme an der Entwicklung dieser Arbeit. Herrn Dr. U. Rößler möchte ich für viele nutzbringende Diskussionen über theoretische und praktische Fragen danken. Herr Dipl.-Phys. J. Baars stellte mir freundlicherweise Meßergebnisse zur Verfügung. Die Mitarbeiter des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt waren mir durch Beratung und technische Hilfe bei den numerischen Rechnungen hilfreich. Die erheblichen Geldmittel, die die Benutzung der Rechenmaschine erst ermöglichten, verdanke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

```

C               A P W
C   PROGRAMM FUER 2-DIMENSIONALE DARSTELLUNGEN DER RAUMGRUPPE DES
C               W U R T Z I T S
C   - - - - -
C   1. VARIATION FUER DIE SYMMETRISIERTEN APW-FUNKTIONEN
C   BERECHNUNG DER MATRIXELEMENTE
C   EIGENWERT- UND EIGENVEKTOR-BERECHNUNG DER SAEKULARDETERMINANTE
C   BITTE DRZ-BAND 170 OHNE SCHREIBRING ALS A5 EINLEGEN UND NACH DEM
*   JOB AUFBEWAHREN
*   DIMENSION CK(6,3,60),AO(6,60),IK(60),XB(2),IST(30),P(11),LI(2,60)
1   GE(60),          Q(120),E(60)      ,FE(60),O(170,22),DQ(170,22),FB(4)
2   KRAUS(50),BAR(12),BES(11,60,2),UU(60,11,2),DU(60,11,2),RO(2),
3   V(100),DET(4999)
I   DIMENSION S(50,50),H(50,50),CKAP(3),          PH(2),SUM(1),HUM(1),
I   2   BEK(60),          AUS(2)
EQUIVALENCE (DET(4999),UU(1320)),(DET(3679),DU(1320)),(DET(2359),
1   BES(1320)),(DET(1039),AO(360)),(DET(679),LI(120)),(DET(559),
2   FE(60)),(DET(499),GE(60)),(DET(439),KRAUS(50)),(DET(389),E(60)),
3   (DET(209),IK(60)),(DET(149),Q(120))
COMMON DET,A
REWIND 9
DO      13          KO=1,2
C   1   ZN, 2   S
LZ=11*(KO-1)
DO      3          NE=1,170
C   ENERGIEEN -2.45.....+6.0
DO      3          L=1,11
LL=L+LZ
3   READ TAPE 9,O(NE,LL),DQ(NE,LL),ULI,DULI
13  CONTINUE
C   KONTROLLAUSDRUCK FUER E=-2.45, L=1 (ZN) UND E=6.0, L=11 (S)
WRITE OUTPUT TAPE 6,1015,O(1,1),DQ(1,1),O(170,1),DQ(170,1),
1   O(1,22),DQ(1,22),O(170,22),DQ(170,22)
EN=-2.5
DN=0.05
READ INPUT TAPE      5,1014,NSATZ
READ INPUT TAPE      5,1000,LA,LEX,GA,GC,RO(1),RO(2),OM
WRITE OUTPUT TAPE    6,1000,LA,LEX,GA,GC,RO(1),RO(2),OM
PI=3.141592654
PI2=2.*3.141592654
PI4=2.*PI2
WU3GA=SQRTF(3.)*GA
DO      10          NS=1,NSATZ
READ INPUT TAPE      5,1001,          NEMAX,DXE,XAN
READ INPUT TAPE      5,1002,          VO,XIFAK,ETAFK,ZETAFA
XI=2./3.*XIFAK
ETA=-1.*ETAFK
ZETA=0.5*ZETAFA
READ INPUT TAPE      5,1009,NSTRN,NKON,NAUS,MERG
READ INPUT TAPE      5,1019,GRNZ,IBAREX,IBEX
READ INPUT TAPE      5,1020, BAR(1),BAR(1BEX)),(BAR(1),I=2,1BAREX)
WRITE OUTPUT TAPE    6,1003
WRITE OUTPUT TAPE    6,1002,          VO,XIFAK,ETAFK,ZETAFA
WRITE OUTPUT TAPE    6,1012
M=1
LY=1
KS=0
DO      2          K2=1,NSTRN
IF (LY-1)          9,9,11
11  READ INPUT TAPE      5,1010,J
READ INPUT TAPE      5,1004,DULI
GO TO 2
9   READ INPUT TAPE      5,1010,IK(M),I,(AO(K,M),K=1,I)

```

```

READ INPUT TAPE 5,1004,((CK(K,J,M),J=1,3),K=1,I)
IF(NAUS)      8,8,7
7  WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
8  WRITE OUTPUT TAPE 6,1007,I,(A0(K,M),K=1,I)
   WRITE OUTPUT TAPE 6,1011,((CK(K,J,M),J=1,3),K=1,I)
   IF(NAUS)      12,12,16
16  WRITE OUTPUT TAPE 6,1005
12  DO      50      K=1,I
     CK(K,1,M)=CK(K,1,M)+CK(K,2,M)+XI
     CK(K,2,M)=-CK(K,1,M)+2.*CK(K,2,M)+ETA +XI
50  CK(K,3,M)=CK(K,3,M)+ZETA
     IE=M
     BEK(IE)=SQRTF((CK(1,1,IE)/GA)**2+(CK(1,2,IE)/ WU3GA)**2+
1   (CK(1,3,IE)/GC)**2)*PI2
     IF(BEK(IE))      500,501,500
501 DO      503      KO=1,2
     BES(1,IE,KO)=1.
503 LI(KO,IE)=1
     GO TO      231
500 DO      222      KO=1,2
     XB(KO)=RO(KO)*BEK(IE)
     BES(1,IE,KO)=SINF(XB(KO))/XB(KO)
     BES(2,IE,KO)=(-COSF(XB(KO))+BES(1,IE,KO))/XB(KO)
     SBES=BES(1,IE,KO)**2+3.*BES(2,IE,KO)**2
     DO      402      L=3,LEX
     EL=2.*FLOATF(L)-3.
     BES(L,IE,KO)=-BES(L-2,IE,KO)+EL*BES(L-1,IE,KO)/XB(KO)
     SBES=SBES+(EL+2.)*BES(L,IE,KO)**2
     IF(SBES-1.)      402,400,400
402 CONTINUE
     LI(KO,IE)=LEX
     GO TO      222
400 LI(KO,IE)=L-1
222 CONTINUE
C  1. VARIATION, ENTWICKLUNGSFUNKTIONEN-SUCHVERFAHREN
231 LIM=XMAXOF(LI(1,IE),LI(2,IE))
     K1=0
     DO      424      IB=1,IBAREX
     GRU=BAR(IB)+0.5E-04
     GRO=BAR(IB+1)-0.5E-04
     R=GRU
     JZ=0
62  JZ=JZ+1
     AU =0.
     FE(1)=0.
     FE(2)=0.
     NI=XINTF((R-EN)/DN+1.)
     EO=EN+FLOATF(NI)*DN
     DO      29      KO=1,2
     LZ=LEX*(KO-1)
     DO      29      L=1,11
     LL=L+LZ
C  BERECHNUNG DER RADIALWELLENFUNKTIONEN UND DER LOGARITHMISCHEN
C  ABLEITUNGEN
     UU(M,L,KO)=O(NI-1,LL)+(O(NI,LL)-O(NI-1,LL))*(R-EO+DN)/DN
     USTU=O(NI-1,LL)*DQ(NI-1,LL)
     USTO=O(NI ,LL)*DQ(NI ,LL)
     UST=USTU+(USTO-USTU)*(R-EO+DN)/DN
     DU (M,L,KO)=UST/UU(M,L,KO)
29  CONTINUE
     IKI=IK(IE)
     DO      141      I=1,IKI
     DO      1401     J=1,IKI

```

```

AB=AO(1,IE)*AO(J,IE)
IF(I-J)                21,22,21
21 TETA=(
1   CK(1,1,IE)*CK(J,1,IE)/GA**2+CK(1,2,IE)*CK(J,2,IE)/(3.*GA**2)
2   +CK(1,3,IE)*CK(J,3,IE)/GC**2)*(PI2/BEK(IE))**2
P(1)=1.
P(2)=TETA
DO      905          L=3,LIM
LO=L-1
XNO=1./FLOATF(LO)
XN1=1.-XNO
XN2=2.-XNO
905 P(L)=XN2*TETA*P(L-1)-XN1*P(L-2)
CKAP(1)=CK(J,1,IE)-CK(1,1,IE)
CKAP(2)=CK(J,2,IE)-CK(1,2,IE)
CKAPPA=SQRTF((CKAP(1)/GA)**2+(CKAP(2)/WU3GA)**2)*PI2
PH (1)=2.*(COSF(PI2*(-CKAP(2)/3.          ))+
1   COSF(PI2*(CKAP(1)/2.-CKAP(2)/6.          )))
PH (2)=2.*(COSF(PI2*(-CKAP(2)/3.          ))+
2   COSF(PI2*(CKAP(1)/2.-CKAP(2)/6.          )))
FAK=-PI4*(VO+TETA*BEK(IE)**2-R)*AB
GO TO   444
22 AU =OM*(VO+BEK(IE)**2-R)*AB+AU
444 DO      140      KO=1,2
L1E=LI(KO,IE)
IF(I-J)                23,25,23
23 XKAP=CKAPPA*RO(KO)
AU =AU +FAK*RO(KO)**2*PH (KO)*(SINF(XKAP)/XKAP**2-COSF(XKAP)/
1   XKAP)/CKAPPA
25 DO      140          L=1,L1E
PIEL4=(2.*FLOATF(L)-1.)*PI4
IF(I-J)                26,27,26
26 FE(KO)=FE(KO)+(BES(L,1E,KO)*RO(KO))**2*DU(M ,L,KO)*PIEL4*PH(KO)*
1 P(L)*AB
GO TO    140
27 FE(KO)=FE(KO)+(BES(L,1E,KO)*RO(KO))**2*DU(M ,L,KO)*PIEL4*AB*2.
140 CONTINUE
1401 CONTINUE
141 CONTINUE
EF=FE(1)+FE(2)
SLA=EF+AU
IF(JZ-2)                63,64,68
63 EU=R
SLA1=SLA
R=GRO
GO TO    62
64 EOB=R
SLA2=SLA
IF(SLA1*SLA2)            65,66,424
C 424 WEITER, 65 HALBIEREN, 66 INTERPOLIEREN, 71 LINKS SUCHEN,
C 72 RECHTS SUCHEN, 69 ERGEBNIS
65 R=EU+(EOB-EU)/2.
GO TO    62
68 IF(ABSF(SLA)-GRNZ)      69,69,70
70 IF(SLA*SLA1)            71,66,72
71 EOB=R
SLA2=SLA
IF(EU-GRU)                65,65,66
72 EU=R
SLA1=SLA
IF(EOB-GRO)                66,65,65
66 R=EU-(EOB-EU)/(SLA2-SLA1)*SLA1
GO TO    62

```

```

69  DEL=(EOB-EU)/10.
    IF(NAUS)      74,74,73
73  WRITE OUTPUT TAPE 6,1111,EU,SLA1,EOB,SLA2
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1112,R,SLA,FE(1),FE(2),EF,JZ,DEL,M
74  E(M)=R
    K1=1
    M=M+1
    IF(M-MERG)    424,424,426
426  LY=2
    GO TO      425
424  CONTINUE
    IF(K1)      2,2,425
425  KS=KS+1
    IST(KS)=M-1
    ISEX=IST(KS)
    I=IK(IE)
    DO      1      ME=IE,ISEX
        IK(ME)=IK(IE)
        BEK(ME)=BEK(IE)
        DO      15      KO=1,2
            LI(KO,ME)=LI(KO,IE)
            LIM=LIM+1
        DO      15      L=1,LIM
15  BES(L,ME,KO)=BES(L,IE,KO)
    DO      14      K=1,1
        AO(K,ME)=AO(K,IE)
    DO      14      J=1,3
14  CK(K,J,ME)=CK(K,J,IE)
    1  CONTINUE
    M=IST(KS)+1
    2  CONTINUE
    NSTRN=KS
    IEX=IST(NSTRN)
    DO      201      IE=1,IEX
        GE(IE)=0.
        FE(IE)=0.
        DO      230      KO=1,2
            LIM=LIM+1
        DO      230      L=LA,LIM
        PIEL4=(2.*FLOATF(L)-1.)*PI4*2.
        FE(IE)=FE(IE)+(BES(L,IE,KO)*RO(KO))*2*DU(IE,L,KO)*PIEL4
230  GE(IE)=GE(IE)+(BES(L,IE,KO)/UU(IE,L,KO))*2*PIEL4
201  CONTINUE
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1021,(BAR(I),I=1,IBEX),GRNZ
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1200
    DO      250      M=1,IEX
250  WRITE OUTPUT TAPE 6,1201,E(M),BEK(M),GE(M),IK(M),M
C  BERECHNUNG DER MATRIXELEMENTE
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1008
    IZ=1
    KRAUS(1)=0
    NDW=1
    IE=0
    DO      242      IU=1,50
        KRAUS(IU)=KRAUS(IZ)
245  IF(IE-IST(NDW)) 249,248,249
248  IST(NDW)=IE-KRAUS(IZ)
    NDW=NDW+1
249  IE=IU+KRAUS(IU)
    IF(IE-IEX)      246,246,247
246  IKI=IK(IE)
    DO      241      JJ=1,IU

```

```

JU=IU+1-JJ
JE=JU+KRAUS(JU)
JKI=IK(JE)
1 S(IU,JU)=(0.,0.)
1 H(IU,JU)=(0.,0.)
DIFE=E(IE)-E(JE)
DO 240 I=1,IKI
DO 209 J=1,JKI
1 SUM=(0.,0.)
1 HUM=(0.,0.)
CKAP(1)=CK(J,1,JE)-CK(I,1,IE)
CKAP(2)=CK(J,2,JE)-CK(I,2,IE)
CKAP(3)=CK(J,3,JE)-CK(I,3,IE)
CKAPPA=SQRTF((CKAP(1)/GA)**2+(CKAP(2)/WU3GA)**2+(CKAP(3)/GC)**2)
1 *PI2
IF(CKAPPA) 192,304,192
304 IF(DIFE) 307,306,307
307 IF(IKI-JKI) 202,305,202
192 IF(BEK(IE)*BEK(JE)) 190,190,202
190 P(1)=1.
GO TO 191
202 TETA=(
1 CK(I,1,IE)*CK(J,1,JE)/GA**2+CK(I,2,IE)*CK(J,2,JE)/(3.*GA**2)
2 +CK(I,3,IE)*CK(J,3,JE)/GC**2)*PI2**2/(BEK(IE)*BEK(JE))
P(1)=1.
P(2)=TETA
DO 205 L=3,LEX
LO=L-1
XNO=1./FLOATF(LO)
XN1=1.-XNO
XN2=2.-XNO
S05 P(L)=XN2*TETA*P(L-1)-XN1*P(L-2)
1191 PH(1)=EXPFF((0.,1.)*PI2*(-CKAP(2)/(3.,0.)+CKAP(3)*(0.3125,0.))
1 )+EXPFF((0.,1.)*PI2*(CKAP(1)/(2.,0.)-CKAP(2)/(6.,0.)-
1 2 CKAP(3)*(0.1875,0.)))
1 PH(2)=EXPFF((0.,1.)*PI2*(-CKAP(2)/(3.,0.)-CKAP(3)*(0.3125,0.))
1 )+EXPFF((0.,1.)*PI2*(CKAP(1)/(2.,0.)-CKAP(2)/(6.,0.)+
1 2 CKAP(3)*(0.1875,0.)))
IF(DIFE) 206,511,206
206 DO 207 KO=1,2
LIM=XMINOF(LI(KO,IE),LI(KO,JE))
DO 207 L=1,LIM
XL1=FLOATF(2*L-1)*P(L)
FB(KO)=BES(L,IE,KO)*BES(L,JE,KO)*PH(KO)*RO(KO)**2/DIFE
FB(KO+2)=BES(L,IE,KO)*BES(L,JE,KO)*PH(KO+2)*RO(KO)**2/DIFE
SUM=SUM+XL1*FB(KO)*(DU(JE,L,KO)-DU(IE,L,KO))
SUM(2)=SUM(2)+XL1*FB(KO+2)*(DU(JE,L,KO)-DU(IE,L,KO))
HUM=HUM+XL1*FB(KO)*(E(IE)*DU(JE,L,KO)-E(JE)*DU(IE,L,KO))
207 HUM(2)=HUM(2)+XL1*FB(KO+2)*(E(IE)*DU(JE,L,KO)-E(JE)*DU(IE,L,KO))
GO TO 512
511 DO 513 KO=1,2
LIM=XMINOF(LI(KO,IE),LI(KO,JE))
DO 513 L=1,LIM
XL1=FLOATF(2*L-1)*P(L)
FB(KO)=BES(L,IE,KO)*BES(L,JE,KO)*PH(KO)
FB(KO+2)=BES(L,IE,KO)*BES(L,JE,KO)*PH(KO+2)
SUM=SUM+XL1*FB(KO)/UU(IE,L,KO)**2
SUM(2)=SUM(2)+XL1*FB(KO+2)/UU(IE,L,KO)**2
HUM=HUM+XL1*FB(KO)*(E(IE)/UU(IE,L,KO)**2+RO(KO)**2*DU(IE,L,KO))
HUM(2)=HUM(2)+XL1*FB(KO+2)*(E(IE)/UU(IE,L,KO)**2+
1 RO(KO)**2*DU(IE,L,KO))
512 DO 208 KO=1,2
XKAP=CKAPPA*RO(KO)

```

```

208 AUS(KO)=-RO(KO)**2*(SINF(XKAP)/(XKAP**2)-COSF(XKAP)/XKAP)/CKAPPA
I AUSS=PH(1)*AUS(1)+PH(2)*AUS(2)
AB=AO(1,IE)*AO(J,JE)*PI4/SQRTF((GE(IE)+OM)*(GE(JE)+OM))
I S(IU,JU)=AB*(AUSS+SUM)+S(IU,JU)
I H(IU,JU)=AB*((VO+TETA*BEK(IE)*BEK(JE))*AUSS+HUM)+H(IU,JU)
GO TO 209
306 S(IU,JU)=S(IU,JU)+AO(1,IE)*AO(J,JE)
H(IU,JU)=H(IU,JU)+AO(1,IE)*AO(J,JE)*(OM*(BEK(IE)**2+VO)+E(IE)*
1 GE(IE)+FE(IE))/(OM+GE(IE))
209 CONTINUE
240 CONTINUE
IF(IE-JE) 305,301,305
301 Q(IE)=SQRTF(S(IU,IU))
305 CNORM=Q(IE)*Q(JE)
I S(IU,JU)=S(IU,JU)/CNORM
I H(IU,JU)=H(IU,JU)/CNORM
WRITE OUTPUT TAPE 6,1006,IE,JE,S(IU,JU),S(IU,JU+50),H(IU,JU),
1 H(IU,JU+50)
IF(IE-JE) 243,241,243
243 IF(S(IU,JU)**2+S(IU,JU+50)**2-0.9) 241,241,244
244 IZ=IU
KRAUS(IU)=KRAUS(IU)+1
WRITE OUTPUT TAPE 6,1017
GO TO 245
241 CONTINUE
242 CONTINUE
IEX=50
NSTRN=NDW
IST(NSTRN)=50
GO TO 251
247 IEX=IU-1
251 DO 210 IE=1,IEX
DO 211 JE=1,IE
IF(ABSF(S(IE,JE))-0.1E-03) 258,258,259
258 S(IE,JE)=0.
259 IF(ABSF(H(IE,JE))-0.1E-03) 260,260,261
260 H(IE,JE)=0.
261 IF(ABSF(S(IE,JE+50))-0.1E-03) 252,252,253
252 S(IE,JE+50)=0.
253 IF(ABSF(H(IE,JE+50))-0.1E-03) 256,256,257
256 H(IE,JE+50)=0.
257 S(JE,IE)=S(IE,JE)
S(JE,IE+50)=-S(IE,JE+50)
H(JE,IE+50)=-H(IE,JE+50)
H(JE,IE)=H(IE,JE)
211 CONTINUE
210 CONTINUE
C BERECHNUNG DER DETERMINANTEN
WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
N=1
DO 606 ND=1,NKON
NDW=NSTRN+ND-NKON
C NSTRN MUSS GROESSER / GLEICH NKON SEIN
XE=XAN
WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
WRITE OUTPUT TAPE 6,1049
IF(IST(NDW)-N) 606,606,607
607 N=IST(NDW)
N2=2*N
NM=N+50
NOV=0
SCHFAK=1.
DO 600 NE= 1,NEMAX

```

```

NEIG=0
XE=XE+DXE
624 DO      601      K1=1,N
      DO      602 K2=1,N
      IF(K1*K2-1) 604,603,604
603 A=H(K1,K2)-XE*S(K1,K2)
      A=A*SCHFAK
      GO TO    602
C      5002=2*50**2+2
604 J=5002-N2*(K1-1)-2*K2
      DET(J)=H(K1,K2)-XE*S(K1,K2)
      DET(J)=DET(J)*SCHFAK
602 CONTINUE
      DO      601 K2=51,NM
C      5101=2*50**2+2*50+1
      J=5101-N2*(K1-1)-2*K2
      DET(J)=H(K1,K2)-XE*S(K1,K2)
      DET(J)=DET(J)*SCHFAK
601 CONTINUE
      CALL HIL(A,N,DR,DI)
      WRITE OUTPUT TAPE 6,1050,XE,N,DR,DI
      IF(NEIG) 626,625,626
625 IF(NE-1) 621,611,621
611 IF(NOV) 622,605,622
605 ADR=ABSF(DR)
      IF(ADR) 613,613,627
613 SCHFAK=10.**(54./FLOATF(N))
      GO TO 614
627 SCHFAK=ADR**(-1./FLOATF(N))
614 NOV=1
      WRITE OUTPUT TAPE 6,1016,SCHFAK
      GO TO 624
621 IF(DR*DRU) 623,623,622
623 WRITE OUTPUT TAPE 6,1012
      NEIG=1
      XO=XE
      DRO=DR
      XE=XE-DXE*DR/(DR-DRU)
      GO TO 624
C      EIGENVEKTOR
626 CNORM=1.+DET(4999)**2
      DO 699 MI=2,N
      JOTA=5000-N2*(MI-1)
699 CNORM=CNORM+DET(JOTA)**2+DET(JOTA-1)**2
      CNORM=SQRTF(CNORM)
      V(1)=1./CNORM
      V(2)=DET(4999)/CNORM
      DO 700 MI=2,N
      JOTA=5000-N2*(MI-1)
      V(2*MI-1)=DET(JOTA)/CNORM
700 V(2*MI)=DET(JOTA-1)/CNORM
      WRITE OUTPUT TAPE 6,1013,(V(II),II=1,N2)
      WRITE OUTPUT TAPE 6,1012
      XE=XO
      DR=DRO
622 DRU=DR
600 CONTINUE
606 CONTINUE
10 CONTINUE
1000 FORMAT (2I4,6F12.5)
1001 FORMAT (4X,14,2F7.4)
1002 FORMAT (4X,F12.5,F20.4,2F8.4)
1003 FORMAT (1H1)

```

```
1004 FORMAT (20F4.1)
1005 FORMAT (1HS 23X 1HE 12X 3HSLA 17X 5HFE(Z) 10X 5HFE(S) 10X 2HFE
1 16X 2HJZ 6X 3HDEL 8X 3HNR.)
1006 FORMAT (X 2I5.4E22.8)
1007 FORMAT (I22,F8.0,5F15.0)
1008 FORMAT (1HS 4X 1HI 4X 1HJ 22X 6HS(I,J) 38X 6HH(I,J) )
1009 FORMAT ( 20I3)
1010 FORMAT ( I39,I3,6F4.0)
1011 FORMAT (F30.0,2F4.0,5(F7.0,2F4.0))
1012 FORMAT (1H )
1013 FORMAT (4(E18.4,E13.4))
1014 FORMAT (I5)
1015 FORMAT (4E20.8)
1016 FORMAT (1HS,E105.6)
1017 FORMAT (1HS 19HSTARKE UEBERLAPPUNG)
1018 FORMAT (F10.2,2I5)
1020 FORMAT (2F4.1,8F9.6)
1021 FORMAT (11F11.6)
1049 FORMAT (35X 1HE 8X 1HN 10X 2HDR 20X 2HDI)
1050 FORMAT (30X,F10.5,I5, E22.6,E22.3)
1111 FORMAT ( //2(/F32.8,E15.6))
1112 FORMAT ( /F32.8,E15.6,E20.6,2E15.6,110,F14.8,I5)
1200 FORMAT (1HS 2X 7HENERGIE 10X 3H/K/ 8X 4HG(E) 9X 1HI)
1201 FORMAT ( X 2F12.7,E16.8,I4,I8)
CALL EXIT
END
FAP
*
```

VI. Tabellen

Tabelle 3 Ergebnisse der Bandstrukturberechnungen

Γ_1	$\Delta_1(\frac{1}{4})$	Γ_3	$\Delta_3(\frac{1}{4})$	$\Delta_3(\frac{3}{4})$	A_1/A_3
-1,460	-1,455	-1,435	-1,450	-1,435	-1,450
-1,220	-1,210	-1,180	-1,180	-1,190	-1,195
-0,480	-0,455	-0,640	-0,635	-0,595	-0,565
-0,065	-0,055	0,010	0,015	0,015	0,005
0,165	0,130	0,150		0,220	0,170
Γ_5	$\Delta_5(\frac{1}{4})$	Γ_6	$\Delta_6(\frac{1}{4})$	A_5/A_6	
-1,245	-1,320	-1,230	-1,240	-1,280	
-1,210	-1,210	-1,210	-1,210	-1,210	
-0,540	-0,535	-0,505	-0,510	-0,525	
0,180	0,190	0,180	0,170	0,180	
K_1	K_2	H_1/H_2		K_3	H_3
-1,400	-1,250	-1,295		-1,390	-1,385
-1,210	-1,195	-1,245		-1,245	-1,285
-1,210	-1,175	-1,210		-1,180	-1,175
-0,610	-0,560	-0,575		-0,515	-0,515
0,030	0,165	0,240		-0,440	-0,395
				-0,060	0,020
				0,140	

(Die letzten Werte jeder Tabelle sind extrapoliert außer bei $\Delta_3(\frac{1}{4})$, K_1 und H_3 .)

Tabelle 4 Charaktertafeln für die Einfachdarstellungen der Wellenvektorguppen der Wurtzitstruktur.

$$\eta = e^{ik_z c/2}$$

a)

$\Gamma \Delta A$	$\{\epsilon_{10}\}$	$\{\delta_6^3 \frac{c}{2}\}$	$\{\delta_6^2 0\}$ $\{\delta_6^4 0\}$	$\{\delta_6^1 \frac{c}{2}\}$ $\{\delta_6^5 \frac{c}{2}\}$	$3\{\delta_1 0\}$	$3\{\delta_1' \frac{c}{2}\}$
Δ_1	1	η	1	η	1	η
Δ_2	1	η	1	η	-1	$-\eta$
Δ_3	1	$-\eta$	1	$-\eta$	1	$-\eta$
Δ_4	1	$-\eta$	1	$-\eta$	-1	η
Δ_5	2	2η	-1	$-\eta$	0	0
Δ_6	2	-2η	-1	η	0	0

$$\Gamma: (0, 0, 0)$$

$$\eta = 1$$

$$\Delta: (0, 0, k_z)$$

$$A: (0, 0, \frac{\pi}{c})$$

$$\eta = 1$$

b)

KPH	$\{\epsilon_{10}\}$	$\{\delta_6^2 0\}$ $\{\delta_6^4 0\}$	$3\{\delta_1' \frac{c}{2}\}$
P_1	1	1	η
P_2	1	1	$-\eta$
P_3	2	-1	0

$$K: (\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$$

$$P: (\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, k_z)$$

$$H: (\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{c})$$

$$\eta = 1$$

$$\eta = 1$$

c)

MUL	$\{\epsilon_{10}\}$	$\{\delta_6^3 \frac{c}{2}\}$	$\{\delta_1 0\}$	$\{\delta_1' \frac{c}{2}\}$
U_1	1	η	1	η
U_2	1	$-\eta$	1	$-\eta$
U_3	1	η	-1	$-\eta$
U_4	1	$-\eta$	-1	η

$$M: (0, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$$

$$U: (0, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, k_z)$$

$$L: (0, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{c})$$

$$\eta = 1$$

$$\eta = 1$$

d)

$\frac{TBS}{T'B'S'}$	$\frac{\{\varepsilon 0\}}{\{\varepsilon 0\}}$	$\frac{\{\delta_2 \frac{\pi}{2}\}}{\{\delta_1 \frac{\pi}{2}\}}$
B_1	1	η
B_2	1	$-\eta$

$$T: (k, -\sqrt{3}k, 0); \eta=1$$

$$B: (k, -\sqrt{3}k, k_z)$$

$$S: (k, -\sqrt{3}k, \frac{\pi}{c}); \eta=i$$

$$T': (k_x, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0); \eta=1$$

$$B': (k_x, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, k_z)$$

$$S': (k_x, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{c}); \eta=i$$

e)

ΣFR	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_1 0\}$
F_1	1	1
F_2	1	-1

$$\Sigma: (0, k_y, 0)$$

$$F: (0, k_y, k_z)$$

$$R: (0, k_y, \frac{\pi}{c})$$

Tabelle 5

Verträglichkeiten der Darstellungen

Δ_1	$\longrightarrow$	B_1	F_1
Δ_2	$\longrightarrow$	B_2	F_2
Δ_3	$\longrightarrow$	B_2	F_1
Δ_4	$\longrightarrow$	B_1	F_2
Δ_5	$\longrightarrow$	B_1+B_2	F_1+F_2
Δ_6	$\longrightarrow$	B_1+B_2	F_1+F_2

P_1	$\longrightarrow$	B_1	B'_1
P_2	$\longrightarrow$	B_2	B'_2
P_3	$\longrightarrow$	B_1+B_2	$B'_1+B'_2$
U_1	$\longrightarrow$	B'_1	F_1
U_2	$\longrightarrow$	B'_2	F_1
U_3	$\longrightarrow$	B'_2	F_2
U_4	$\longrightarrow$	B'_1	F_2

Tabelle 6

Transformationsmatrizen für die zweidimensionalen Darstellungen.

	Δ_5		Δ_6		P_3	
$\{\varepsilon_{10}\}$	1	0	1	0	1	0
	0	1	0	1	0	1
$\{\delta_6^3 \frac{\varepsilon}{2}\}$	η	0	$-\eta$	0		
	0	η	0	$-\eta$		
$\{\delta_6^4 0\}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\{\delta_6^2 0\}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\{\delta_6^5 \frac{\varepsilon}{2}\}$	$-\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$		
	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$		
$\{\delta_6 \frac{\varepsilon}{2}\}$	$-\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$		
	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$		
$\{\delta_1 0\}$	-1	0	-1	0		
	0	1	0	1		
$\{\delta_2 0\}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$		
	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$		
$\{\delta_3 0\}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$		
	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$		
$\{\delta_1' \frac{\varepsilon}{2}\}$	$-\eta$	0	η	0	η	0
	0	η	0	$-\eta$	0	$-\eta$
$\{\delta_2' \frac{\varepsilon}{2}\}$	$\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$
	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$
$\{\delta_3' \frac{\varepsilon}{2}\}$	$\frac{1}{2}\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$
	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$

Tabelle 7

Auswahlregeln für die Übergänge von in

x-, y- und z-Richtung polarisiertem Licht (p_x, p_y, p_z).

Zur Orientierung über die Bänder bei Spin-Berücksichtigung werden auch die aus den Einfachdarstellungen hervorgehenden Doppelgruppendarstellungen angegeben. $D_{1/2}$ ist die Darstellung, nach der sich die Spinkoordinaten transformieren.

p_x, p_y transformieren sich nach Γ_6 , p_z geht nach Γ_1 .

	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
p_x, p_y	Δ_6	Δ_6	Δ_5	Δ_5	$\Delta_3 + \Delta_4 + \Delta_6$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_5$
p_z	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
$D_{1/2}$	Δ_7	Δ_7	Δ_8	Δ_8	$\Delta_8 + \Delta_9$	$\Delta_7 + \Delta_9$

$\Delta_7, \Delta_8, \Delta_9$: 2-dim.

	U_1	U_2	U_3	U_4	P_1	P_2	P_3
p_x	U_2	U_1	U_4	U_3	} P_3	P_3	$P_1 + P_2 + P_3$
p_y	U_3	U_4	U_1	U_2		P_3	
p_z	U_1	U_2	U_3	U_4	P_1	P_2	P_3
$D_{1/2}$	U_5	U_5	U_5	U_5	P_6	P_6	$P_4 + P_5 + P_6$

P_4, P_5 : 1-dim. U_5, P_6 : 2-dim.

	$B_1^{(1)}$	$B_2^{(1)}$
p_z, p_x	$B_1^{(1)}$	$B_2^{(1)}$
p_y	$B_2^{(1)}$	$B_1^{(1)}$
$D_{1/2}$	$B_3^{(1)} + B_4^{(1)}$	$B_3^{(1)} + B_4^{(1)}$

$B_3^{(1)}, B_4^{(1)}$: 1-dim.

	F_1	F_2
p_x	F_2	F_1
p_y, p_z	F_1	F_2
$D_{1/2}$	$F_3 + F_4$	$F_3 + F_4$

F_3, F_4 : 1-dim.

Tabelle 8

Infolge Zeitumkehrsymmetrie sind folgende

Bänder entartet:

ohne Spin

A_1 mit A_3 , A_2 mit A_4 , A_5 mit A_6 ,
 L_1 mit L_2 , L_3 mit L_4 , H_1 mit H_2 , $S_1^{(i)}$ mit $S_2^{(i)}$.
 R_1 , R_2 und G_1 (Deckfläche der Brillouinzone) sind
 stets zweifach entartet.

mit Spin

A_7 mit A_8 , H_4 mit H_5 , $S_3^{(i)}$ mit $S_4^{(i)}$.
 A_9 , L_5 , R_3 , R_4 und G_2 sind stets zweifach entartet.
 (nach [SA])

Tabelle 9

Symmetriekoeffizienten der 1. Zeilen der symmetri-

sierten APWs. Angegeben sind nur die ganzzahligen Vektoren $\vec{t}$ der
 Gittertranslationen im K-Raum (s. Abb. 6).

$$\vec{K} = \vec{t} \times 2\pi \begin{pmatrix} 1/a & -1/\sqrt{3}a & 0 \\ 1/a & 1/\sqrt{3}a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}$$

Der Vektor $\vec{k}$ des betrachteten Punktes in der 1. Brillouinzone
 ist immer dazuzuzählen.

t_g , t_u : geradzahlig bzw. ungeradzahlig z-Komponente von $\vec{t}$.

a) Δ_1

1					
0 0 t_g					
1	1	1	1	1	1
1 0 t_g	-1 0 t_g	-1 1 t_g	0 -1 t_g	0 1 t_g	1 -1 t_g
2 0 t_g	-2 0 t_g	-2 2 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g	2 -2 t_g
1	-1	1	1	-1	-1
1 0 t_u	-1 0 t_u	-1 1 t_u	0 -1 t_u	0 1 t_u	1 -1 t_u
2 0 t_u	-2 0 t_u	-2 2 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u	2 -2 t_u
1	1	1	1	1	1
1 1 t_g	-1 -1 t_g	-2 1 t_g	1 -2 t_g	-1 2 t_g	2 -1 t_g

Δ_3

1					
0 0 t_u					
1	-1	1	1	-1	-1
1 0 t_g	-1 0 t_g	-1 1 t_g	0 -1 t_g	0 1 t_g	1 -1 t_g
1	-1	1	1	-1	-1
2 0 t_g	-2 0 t_g	-2 2 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g	2 -2 t_g
1	1	1	1	1	1
1 0 t_u	-1 0 t_u	-1 1 t_u	0 -1 t_u	0 1 t_u	1 -1 t_u
2 0 t_u	-2 0 t_u	-2 2 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u	2 -2 t_u
1 1 t_u	-1 -1 t_u	-2 1 t_u	1 -2 t_u	-1 2 t_u	2 -1 t_u

Δ_5

1	1	-1	-1		
1 0 t_g	-1 0 t_g	0 -1 t_g	0 1 t_g		
2 0 t_g	-2 0 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g		
1	-1	-1	1		
1 0 t_u	-1 0 t_u	0 -1 t_u	0 1 t_u		
2 0 t_u	-2 0 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u		
-2 1 t_g	1 -2 t_g	-1 2 t_g	2 -1 t_g		
2	-2	-1	-1	1	1
1 1 t_u	-1 -1 t_u	-2 1 t_u	1 -2 t_u	-1 2 t_u	2 -1 t_u

Δ_6

1	-1	-1	1		
1 0 t_g	-1 0 t_g	0 -1 t_g	0 1 t_g		
2 0 t_g	-2 0 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g		
-2 1 t_u	1 -2 t_u	-1 2 t_u	2 -1 t_u		
1	1	-1	-1		
1 0 t_u	-1 0 t_u	0 -1 t_u	0 1 t_u		
2 0 t_u	-2 0 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u		
2	-2	-1	-1	1	1
1 1 t_g	-1 -1 t_g	-2 1 t_g	1 -2 t_g	-1 2 t_g	2 -1 t_g

b)

P_1

1	1	1	1	1	1
1 0 t_g	-2 2 t_g	-1 -1 t_g	-1 2 t_g	1 -1 t_g	-2 0 t_g
1 1 t_g	-3 2 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g	1 -2 t_g	-3 1 t_g
2 0 t_g	-3 3 t_g	-1 -2 t_g	-1 3 t_g	2 -2 t_g	-3 0 t_g
1	1	1	-1	-1	-1
1 0 t_u	-2 2 t_u	-1 -1 t_u	-1 2 t_u	1 -1 t_u	-2 0 t_u
1 1 t_u	-3 2 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u	1 -2 t_u	-3 1 t_u
2 0 t_u	-3 3 t_u	-1 -2 t_u	-1 3 t_u	2 -2 t_u	-3 0 t_u
1	1	1			
0 1 t_g	-2 1 t_g	0 -1 t_g			
0 0 t_g	-1 1 t_g	-1 0 t_g			
2 -1 t_g	-2 3 t_g	-2 -1 t_g			

P_2

1	1	1	-1	-1	-1
1 0 t_g	-2 2 t_g	-1 -1 t_g	-1 2 t_g	1 -1 t_g	-2 0 t_g
1 1 t_g	-3 2 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g	1 -2 t_g	-3 1 t_g
2 0 t_g	-3 3 t_g	-1 -2 t_g	-1 3 t_g	2 -2 t_g	-3 0 t_g
1	1	1	1	1	1
1 0 t_u	-2 2 t_u	-1 -1 t_u	-1 2 t_u	1 -1 t_u	-2 0 t_u
1 1 t_u	-3 2 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u	1 -2 t_u	-3 1 t_u
2 0 t_u	-3 3 t_u	-1 -2 t_u	-1 3 t_u	2 -2 t_u	-3 0 t_u
1	1	1			
0 1 t_u	-2 1 t_u	0 -1 t_u			
0 0 t_u	-1 1 t_u	-1 0 t_u			
2 -1 t_u	-2 3 t_u	-2 -1 t_u			

P_3

	1	-1		1	-1
2	-1	-1	2	-1	-1
1 0 t_g	-2 2 t_g	-1 -1 t_g	-1 2 t_g	1 -1 t_g	-2 0 t_g
1 1 t_g	-3 2 t_g	0 -2 t_g	0 2 t_g	1 -2 t_g	-3 1 t_g

P_3 (Fortsetzung)

	1	-1	-	-1	1
2	-1	-1	-2	1	1
1 0 t_u	-2 2 t_u	-1 -1 t_u	-1 2 t_u	1 -1 t_u	-2 0 t_u
1 1 t_u	-3 2 t_u	0 -2 t_u	0 2 t_u	1 -2 t_u	-3 1 t_u
2	-1	-1		1	-1
0 1 t_g	-2 1 t_g	0 -1 t_g		-2 1 t_u	0 -1 t_u
1	1	-2		0 0 t_u	-1 1 t_u
0 0 t_g	-1 1 t_g	-1 0 t_g			

Tabelle 10 In symmetrisierten APWs nicht enthaltene Drehimpulsanteile (bis $l=2$).

Darstellung	$\vec{K}$ -Satz charakterisiert durch $\vec{t} =$	Fehlende Anteile $l =$
Δ_5		0
Δ_6		0
Δ_5	-2 1 t_g	0,1
Δ_6	-2 1 t_u	0,1
P_1		0
P_2		0
U_3		0
U_4		0
F_2		0
Γ_1	0 0 0 1 0 0	1,2 1
Γ_3	1 0 0	1
M_1	0 1 t_g 1 -1 t_g 0 0 t_g	1
M_2	0 1 t_u 1 -1 t_u 0 0 t_u	1

Tabelle 11 Potential für Schwefel und Zink (nach [HE/SK]).

Abstand vom Mittelpunkt in Bohrschen Einheiten : $r=x/\mu$.

$$\mu = 0,8853/\sqrt{Z}; \mu_S = 0,35135; \mu_{Zn} = 0,28493$$

Kugelradien : $x_S = 6,49 \hat{=} 2,2803$ B.E.; $x_{Zn} = 7,48 \hat{=} 2,1313$ B.E.

Potential in ryd : $V = -2Z \cdot U/r$.

x	U_S	U_{Zn}	x	U_S	U_{Zn}
0,00	1,00000	1,00000	1,10	0,43233	0,40733
0,01	0,99119	0,98990	1,18	0,41353	0,38660
0,02	0,98213	0,97956	1,26	0,39615	0,36736
0,03	0,97292	0,96912	1,34	0,38004	0,34944
0,04	0,96363	0,95867	1,42	0,36504	0,33267
0,05	0,95429	0,94829	1,50	0,35102	0,31692
0,06	0,94497	0,93802	1,66	0,32546	0,28805
0,07	0,93569	0,92789	1,82	0,30266	0,26225
0,08	0,92648	0,91793	1,98	0,28220	0,23919
0,09	0,91735	0,90814	2,14	0,26389	0,21864
0,10	0,90834	0,89853	2,30	0,24764	0,20039
0,12	0,89066	0,87983	2,46	0,23335	0,18422
0,14	0,87348	0,86182	2,62	0,22083	0,16990
0,16	0,85683	0,84445	2,78	0,20980	0,15721
0,18	0,84069	0,82769	2,94	0,19995	0,14596
0,20	0,82504	0,81154	3,10	0,19102	0,13595
0,22	0,80987	0,79598	3,42	0,17509	0,11904
0,24	0,79514	0,78099	3,74	0,16102	0,10541
0,26	0,78083	0,76657	4,06	0,14837	0,09427
0,28	0,76694	0,75268	4,38	0,13695	0,08507
0,30	0,75345	0,73930	4,70	0,12664	0,07740
0,34	0,72764	0,71390	5,02	0,11736	0,07095
0,38	0,70335	0,69009	5,34	0,10901	0,06551
0,42	0,68056	0,66761	5,66	0,10148	0,06088
0,46	0,65920	0,64631	5,98	0,09470	0,05692
0,50	0,63915	0,62607	6,30	0,08858	0,05350
0,54	0,62028	0,60679	6,94	0,07799	0,04792
0,58	0,60246	0,58840	7,58		0,04355
0,62	0,58556	0,57085			
0,66	0,56947	0,55406			
0,70	0,55413	0,53797			
0,78	0,52542	0,50773			
0,86	0,49910	0,47976			
0,94	0,47494	0,45380			
1,02	0,45274	0,42969			

VII. Literaturverzeichnis

- BA H. Gobrecht, J. Baars, "Reflexionsspektren von 2H-, 4H-, 6H- und 10H-ZnS-Einkristallen im Gebiet der Grundgitterabsorption"; Vortrag auf der Frühjahrstagung des Reg.-Verbds. NW-Deutschland in der DPG - Fachausschuß Halbleiter - Bad Pyrmont 1966
- BI J. L. Birman, Phys. Rev. 115, 1493 (1959)
- BU G. A. Burdick, Phys. Rev. 129, 138 (1963)
- CA M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1543 (1963)
- CA/HA M. Cardona, G. Harbeke, Phys. Rev. 137, 5A, 1467 (1965)
- CL DET 2 Share-Programm aus dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt
- CO/JO/PR J. B. Conklin, L. E. Johnson, G. W. Pratt jr., Phys. Rev. 137, 1282 (1965)
- HE V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press 1960
- HE/SK 60 F. Herman, S. Skillman, Proc. of the Internat. Conf. on Semic. Phys., Prag 1960
- HE/SK F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963
- HO D. J. Howarth, Phys. Rev. 99, 469 (1955)
- JA/EM Jahnke-Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Teubner, Leipzig/Berlin 1938
- KA E. Kamke, Differentialgleichungen I, Geest u. Portig KG, Leipzig 1959
- LA-BÖ Landolt-Börnstein, Roth/Scheel, Phys.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. III b, 1213 (1935)
- LI M. Lietz, Diplomarbeit, Marburg 1963
- PR G. W. Pratt, Phys. Rev. 88, 1217 (1952)
- RÖ U. Rößler, Dissertation, Marburg 1966
- SA R. Sandrock, Diplomarbeit, Marburg 1963
- SA/SL M. M. Saffren, J. C. Slater, Phys. Rev. 92, 1126 (1953)
- SL 37 J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- SL 53 J. C. Slater, Phys. Rev. 92, 603 (1953)
- WI E. P. Wigner, Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, Academic Press 1959
- WO J. H. Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962)

L e b e n s l a u f

Am 4. März 1939 wurde ich als erster der beiden Söhne des Oberstudienrats Dr. Gerhard Lietz und seiner Ehefrau Hilde, geb. Weisson, in Memel geboren. Nach der 1944 angetretenen Flucht wurde ich im Herbst 1945 in Thüringen eingeschult. Nach weiterem mehrfachen Wohnungswechsel lebte meine Familie einige Jahre in Minden, wo ich seit 1949 die erste Hälfte meiner Oberschulzeit verbrachte. Ostern 1958 bestand ich das Abitur am neusprachlichen Immanuel-Kant-Gymnasium in Bad Oeynhausien, dem jetzigen Wohnsitz meiner Eltern.

Im selben Jahr ließ ich mich an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Physik einschreiben. Im Herbst 1960 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab und wurde im Frühjahr 1962 als Diplomand von Herrn Prof. Dr. O. Madelung in das heutige Institut für Theoretische Physik II aufgenommen. Die Diplomarbeit hatte "Bandberechnungen mit Hilfe der Kp-Störungstheorie für Halbleiter mit Wurtzit- und Chalkopyritstruktur" zum Thema und wurde Ende 1963 mit der Diplomprüfung abgeschlossen.

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 1964 bis 1966 am selben Institut.



